

논문 94-3-2-06

CaF₂를 이용한 고체 전해질 산소센서의 제조 및 그 특성

李載鉉*, 李德東*

Fabrication of Solid Electrolyte Oxygen Sensors Using CaF₂
and their Characteristics

Jae-Hyun Lee*, Duk-Dong Lee*

요 약

CaF₂ 불화물 고체 전해질을 모물질로 하는 저온 동작용(300°C~500°C) 산소센서를 제조하였다. CaF₂ 산소센서는 수축률과 SEM사진의 결과를 토대로 850°C-3hr 동안 열처리 하였다. 디스크형 산소 센서는 기준전극으로 Air(O₂:21%)|Pt를, 전해질로는 CaF₂, 감지전극으로 Pt를 사용하였으며, 기준전극 내장형 산소센서는 기준전극으로 NiO/Ni (30:70)을 사용하였다. 디스크형 산소센서의 경우 측정 온도 400°C에서 산소농도(0.1%~10%)로 변화시 45mV 정도의 기전력 변화를 보였으며, 기준전극 내장형의 경우는 40mV의 변화를 보였다.

Abstract

Potentiometric cell oxygen sensors using CaF₂ were fabricated for monitoring the oxygen partial pressure in the low temperature range (300°C~500°C). The disk type oxygen sensors consist of a reference electrode : Air(O₂:21%)|Pt, a solid electrolyte CaF₂, and a sensing metal Pt electrode. And the change in open circuit emf of the disk type cell was about 45mV for the oxygen concentration range, 0.1%~10%, at the cell temperature of 400°C. Also, the reference electrode incorporated type sensor showed the change of 40mV for 0.1% to 10% oxygen partial pressure range.

I. 서 론

산소의 농도 측정이나 연소장치의 공연비(air/feul)를 제어하여 유해물질의 양을 최소화하는데 산소센서가 긴요하게 사용되고 또한 산소센서는 연소장치나 내연기관등의 연소작용시 매우 중요한 역할을 하고 있다.^[1-5] 일반적으로 연소설비에 대해 이론적인 공기의 양보다 약간 많은 양을 공급할 때 에너지의 효율이 높은 것으로 알려져 있다. 불완전 연소성분을 최소화하여 연소효율을 높이기 위해 현재 산소센서를 이용하여 공연비를 조정하는 방법이 사용되고 있다.

미국, 일본, 스페인 등지에서 ZrO₂나 TiO₂를 모체로한 산소센서를 공연비 제어소자로 응용하는 연구가 이루어져 왔으며, 현재 ZrO₂계 산소센서가 공연비 제어용소자로 이용되고 있다. 최근에는 산화물 반도체나 불화물을 이용한 산소센서를 개발하여 보다 높은 성능과 경제성을 기하려는 노력이 이루어지고 있다.^[1-6]

자동차 및 보일러에 이용되는 산소센서는 램다형 산소센서와 lean형 산소센서로 대별 할 수 있으며, 작동 원리면에서 농담 전지형 산소센서, 반도체형 산소센서 및 전기화학 펌프형 산소센서로 구분된다. 현재 실용화되고 있는 ZrO₂센서는 농담전지형이며, 발생하는 기전력특성이 Nernst이론에 부합된다. 이 센서는 주로 고온(700°C 이상)의 lean영역(15 < A/F < 23)의 사용되며, 500°C이하의 저온에서의 사용이 불가능하다. 따라서 본 연구에서는 비교적 낮은 온도(300°C~400

*正會員 : 慶北大學校 電子工學科
(Dept. of Electronics, Kyungpook Nat'l Univ.)
<접수일자 ; 1994년 4월 8일>

℃) 범위에서 사용 가능한 산소감지소자를 연구하였다.

본 실험에서 사용한 CaF_2 , LaF_3 등의 불화물은 불화화학포텐셜을 측정하는데에 이용되었으나, Rapp^[5] 등이 산소이온이 불소화합물속에서 이동 할 수 있음을 밝힌 이래 저온용 산소센서로 응용하는 연구가 이루어지고 있다. 불화합물계 고체전해질을 이용한 셀의 특징을 보면, 비교적 낮은 온도에서 산소가스의 검지가 가능하고, 기전력과 산소농도와의 관계가 대수적인 직선 관계를 이루며, 소형화가 가능하다는 잇점이 있다. 그러나 이 셀은 저온에서 사용하므로 반응속도가 느리며, 응답의 재현성, 안정성, 감도면에서 불충분하여, 산소센서로서 실용화에 이르지 못하고 있다.

본 연구에서는 연소장치로 부터 배기가스중에 포함된 산소가스를 검지하고, 그 양을 측정할 수 있는 CaF_2 계 산소센서를 제조하고, 산소분압에 따른 기전력을 조사하였다.

II. 실험

1. 시편의 제조

그림 1은 본 실험에서 제조한 소자의 제조공정을 나타낸 것이다. 소자의 제조는 일반적인 요업 소결체의 제조공정을 따랐으며, 실험에 사용된 원료시약은 순도가 99.9%인 Ardriach사제 CaF_2 와 LaF_3 를 사용하였으며, NiO는 Hayashi사제를 사용하였다.

먼저 원료를 정해진 몰(mole)비에 따라서 $\pm 10^{-4}$ gr의 정확도로 칭량하여 원료와 불, 및 탈이온수를 1:2:1의 중량비로하여 10시간 혼합하였다. 이때 사용한 불은 직경이 3, 5, 10mm인 지르코니아불이었으며 이를 섞어 사용하였다. 그리고 용기는 폴리에틸렌병을 사용하였으며 직경 6.5cm, 높이 10cm인 원통형이며, 불밀의 회전속도는 120rpm으로 하였다. 혼합한 분말을 110℃에서 24시간 건조시킨후, 건조분말을 알루미늄도가니에 넣어 밀폐시킨후 600℃에서 1시간 하소를 하였다. 하소분말은 전술한 혼합과정과 동일한 방법으로 혼합 분쇄하여 약 110℃에서 충분히 건조시켰다. 결합제로는 5% PVA 수용액을 하소분말에 대하여 2wt%가 되도록 첨가하여 잘 혼합한 후 80번 표준체를 통과시켜 과립상의 분말을 만들었다. 이 분말을 다이스에 넣고 2.5ton/cm²의 압력으로 1분간 가압 성형하였다. 이렇게 준비된 시편을 슈퍼칸탈 전기로내 공

기분위기 하에서 500℃ 2시간 유지시켜 PVA 결합체를 휘발시킨 후 700℃~1000℃ 범위에서 3시간 소결하였다. 이때 온도 상승률은 5℃/min로 하였으며 자연 냉각시켰다.

시편의 전극형성은 시편의 표면을 탈이온수로 깨끗이 세척한 후 Ferro사의 저온용 Pt paste로 스크린(300mesh) 인쇄하고, 인쇄된 전극을 800℃에서 30분간 열처리하여 전극을 형성하였다.

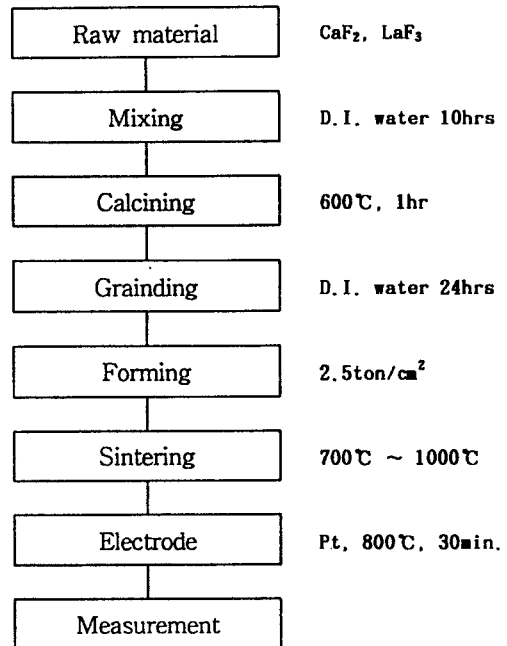


그림 1. 산소센서의 제조 공정도

Fig. 1. Fabrication process of oxygen sensor.

2. 특성 측정

그림 2는 산소에 대한 감도 특성을 조사하기 위하여 제작한 특성 측정장치도이다. 센서 시편을 정온도 조절이 가능한 전기로의 중앙부에 밀어 넣은 후 혼합가스를 흘려 가며 산소감도 측정하였다. 산소 분압은 불순물 농도가 1ppm미만의 초고순도 N_2 와 O_2 가스의 혼합비를 MFC(mass flow controller)로 조절하였으며, 이때 혼합가스의 유량은 100SCCM으로 고정하였다. 센서 시편의 기전력 측정은 Keithley 617 programmable electrometer로 하였다.

그림 3은 본 실험에서 제작된 시편의 구조를 나타낸 것이다. 시편은 U자형과 디스크형으로 만들었다.

U자형 시편은 높이가 12mm, 폭이 7mm이며, U자관 내부의 기준전극으로 NiO와 Ni가 3:7로 섞인 것을 사용하였으며, 외부공기와의 차단을 위해서 세라믹본드 (Aron D-5)를 사용하였으며, 센서외부의 감지전극은 붓을 사용하여 형성하였다. 디스크형 시편은 그림 3-(b)와 같은 구조로 하였다. 석영관쪽의 기준전극과 전해질 바깥쪽의 감지전극은 모두 Pt로 스크린 프린팅 하였다. 이때 석영관과 센서시편은 세라믹 본드로 부착시켰으며, 기준전극으로는 Air (O₂:21%)Pt가 사용되었다.

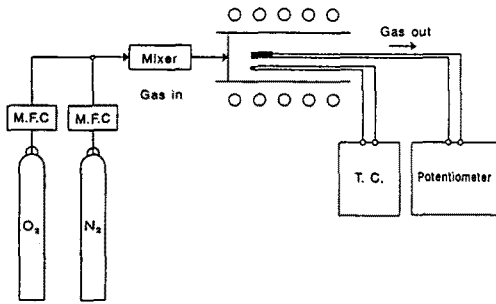


그림 2. 산소센서 시편의 특성 측정장치도
Fig. 2. Experimental apparatus for oxygen sensor test.

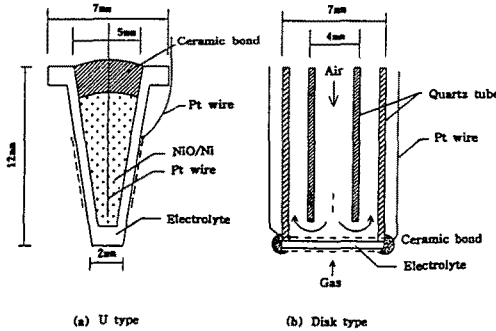


그림 3. 산소센서 시편의 구조
Fig. 3. Structure of oxygen sensor.

III. 결과 및 고찰

1. 표면분석

그림 4는 여러가지 열처리 온도에 따른 CaF₂ 수축률의 변화를 LaF₃ 함량별로 나타낸 것이다. 소결된 시편의 수축율을 측정하기 위해서 0.01mm까지 측정할 수 있는 마이크로미터를 사용하였으며, 다음 식으로 계산하였다.

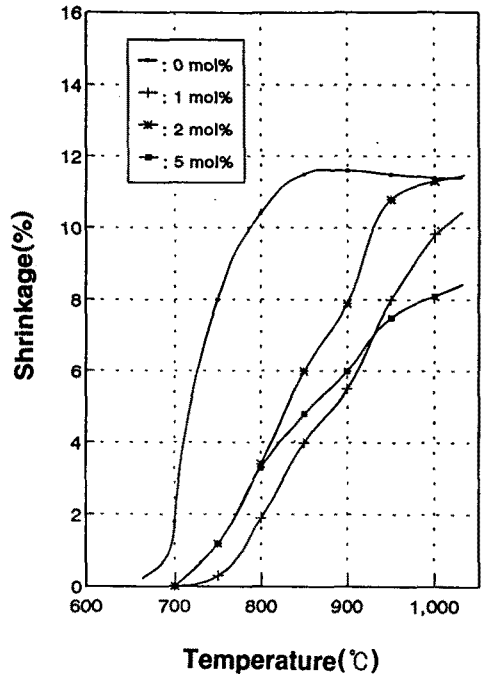


그림 4. 열처리 온도에 따른 CaF₂/LaF₃센서 시편의 수축률의 변화

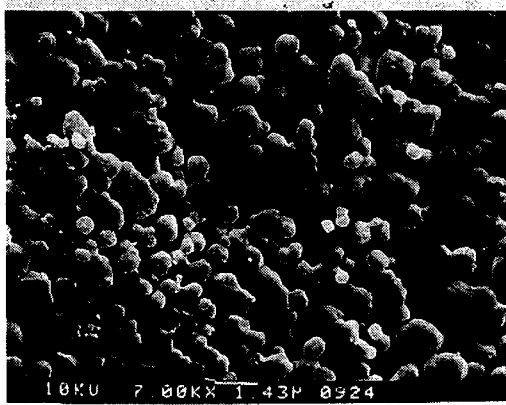
Fig. 4. Shrinkage changes of CaF₂/LaF₃ ceramics for various heat treatment temperatures.

$$\text{수축률} = \frac{\text{소결전의직경} - \text{소결후의직경}}{\text{소결전의직경}} \times 100\% \quad (1)$$

그림에서 보면 순수한 CaF₂의 경우 800°C 이상에서 11.5%의 수축률의 변화를 보였으며 그 이상의 온도에서는 약간 감소하였다. LaF₃가 첨가된 경우 수축률은 일정하게 증가하였다. 특히 1000°C 이상에서는 순수한 CaF₂의 수축률과 비슷한 12%의 수축률을 보였다.

그림 5는 온도별로 열처리한 CaF₂ 세라믹 표면의 미세조직을 관찰한 SEM 사진을 나타낸 것이다. 소결된 시편의 표면 미세조직을 보기 위하여 약 100Å의 Au를 스퍼터링한 후, 주사형 전자 현미경으로 입자 및 입계를 관찰하였다.

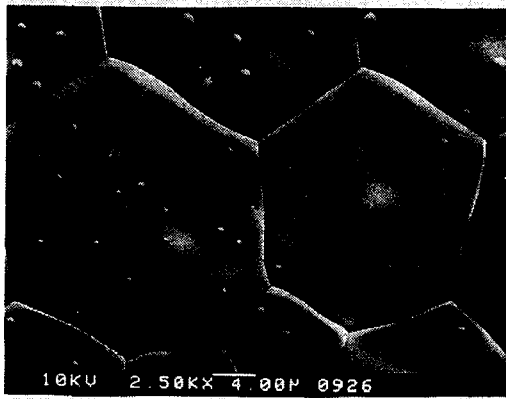
700°C, 800°C로 열처리한 경우에 표면에 기공이 형성된 것을 볼 수 있었으며, 850°C와 900°C에서 열처리한 시편의 경우에는 입자의 형태가 정육각형의 모습을 나타내고 치밀화되어 있는것을 알 수 있다. 900°C를 넘어서부터는 grain사이에서 일시적으로 점성이 큰 CaF₂의 화합물이 석출됨을 알 수 있었으며, 1000°C이



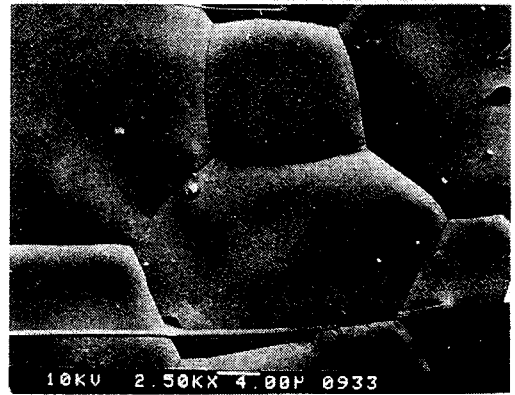
(a) 700 °C



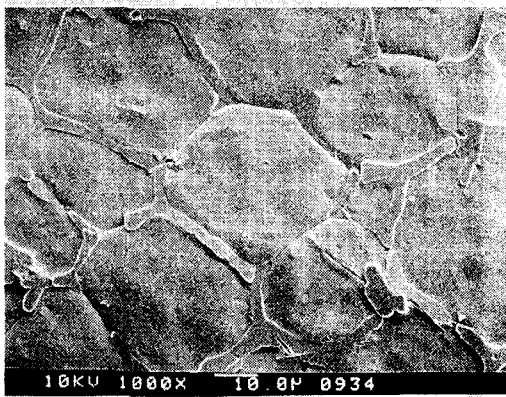
(b) 800 °C



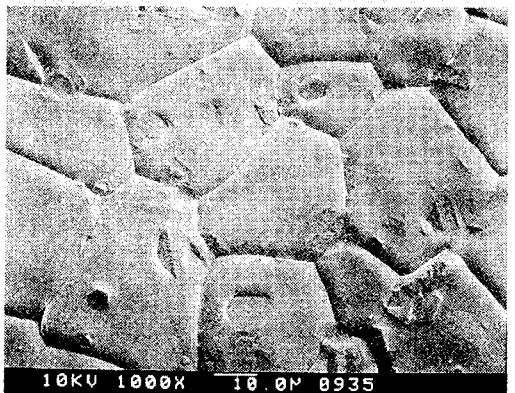
(c) 850 °C



(d) 900 °C



(e) 950 °C



(f) 1000 °C

그림 5. 각각의 온도에서 열처리된 순수한 CaF_2 시편의 SEM 사진

Fig. 5. SEM photograph of pure CaF_2 ceramics at various heat treatment temperatures.

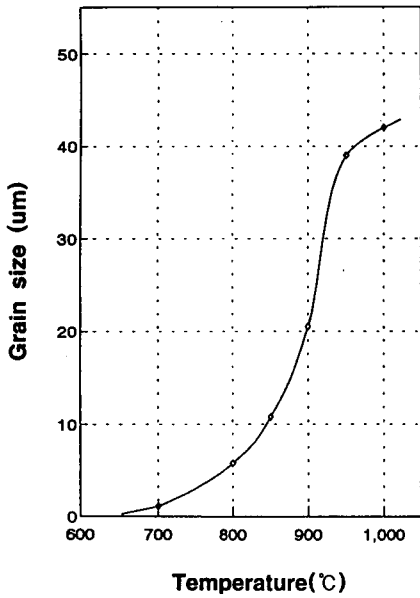


그림 6. CaF_2 시편의 열처리 온도에 따른 grain 크기의 변화

Fig. 6. Change in grain size of CaF_2 ceramics for heat treatment temperature.

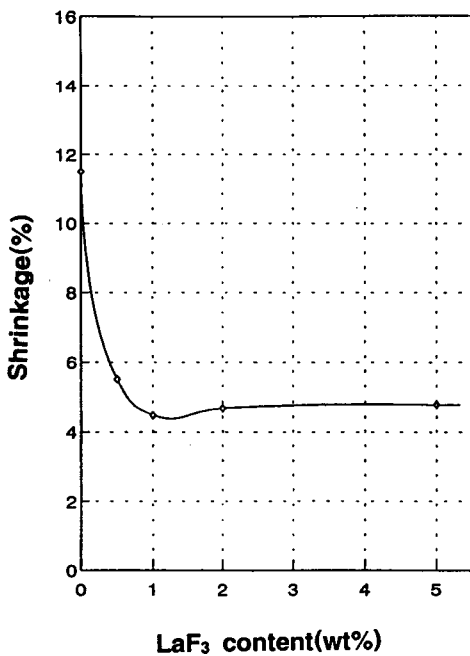


그림 7. 850°C에서 열처리한 CaF_2 시편의 LaF_3 함량에 따른 수축률의 변화

Fig. 7. Shrinkage changes of 850°C heat treated CaF_2 ceramics for various LaF_3 contents.

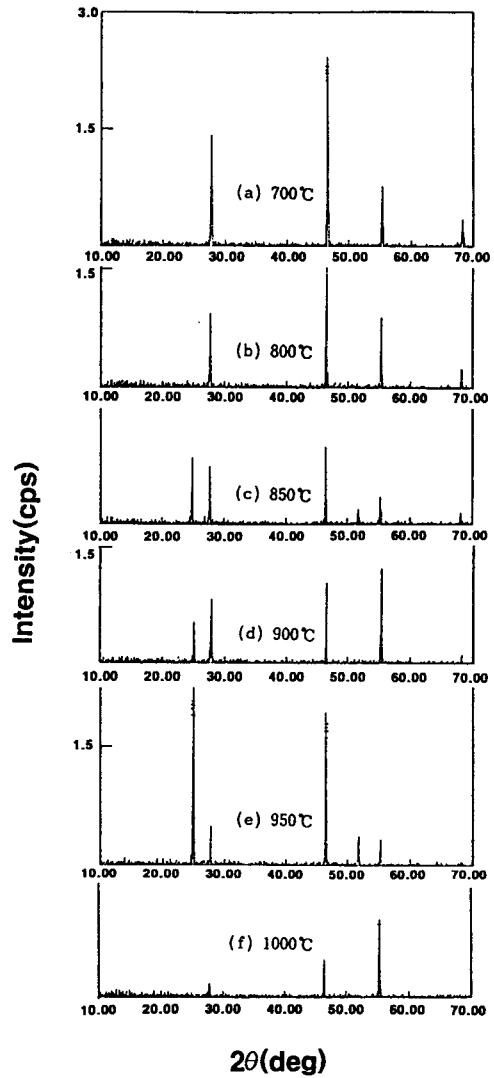


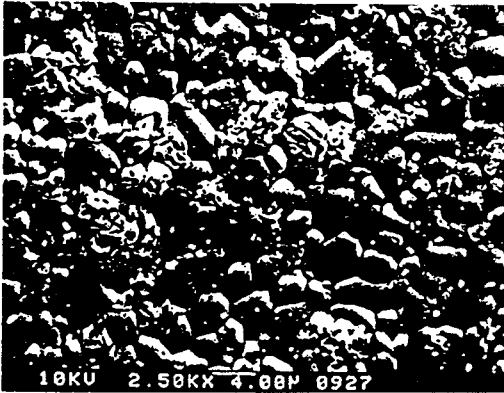
그림 8. 각각의 온도에서 열처리된 CaF_2 시편의 XRD 패턴

Fig. 8. XRD pattern of pure CaF_2 ceramics at various heat treatment temperatures.

상에서는 grain 사이의 석출된 점성물질이 사라짐을 볼 수 있었다.

고체전해질형의 센서는 치밀한 것일수록 안정된 특성을 나타냄으로 850°C~900°C에서 열처리 하는 것이 바람직한 것으로 판단된다.

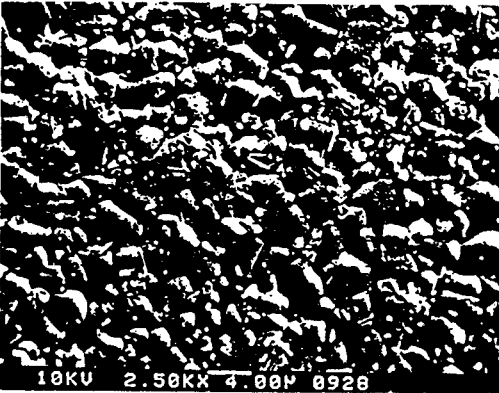
그림 6은 700°C~1000°C의 온도범위에서 3시간동안 소결한 CaF_2 시편의 grain 크기의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 소결온도에 따라 grain 크기가 증가하였으며, 950°C 이상에서는 오히려



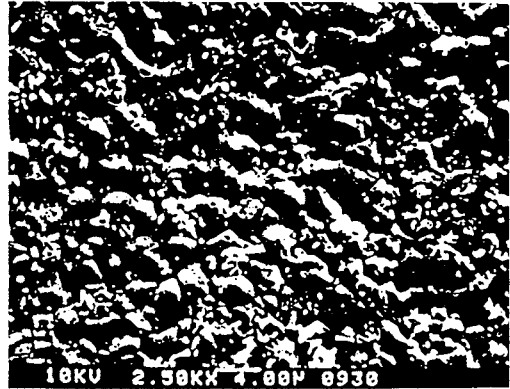
(a) 0.5 mole %



(c) 2.0 mole %



(b) 1.0 mole %



(d) 5.0 mole %

그림 9. 850°C에서 열처리된 CaF₂/LaF₃ 시편의 SEM 사진Fig. 9. SEM photograph of 850°C heat treated CaF₂/LaF₃ ceramics.

grain의 성장이 완만하였다.

그림 7은 LaF₃ 함량변화에 따른 수축률의 변화를 나타낸 것이다. 열처리온도 850°C에서 보면 LaF₃가 첨가된 경우 수축률이 약 5%정도로 낮았다. 이는 SEM 사진에서 볼 수 있듯이 LaF₃ 첨가로 CaF₂의 결정성장 억제되는 것으로 판단된다.

소결된 시편의 결정상을 알아보기 위해서 주사각도 20° < 2θ < 70°의 범위에서 X-선 회절분석을 행하였다. XRD는 측정조건이 전압 40KV, 전류 30mA이고 target으로는 Cu를 filter로는 Ni를 사용하였다. 그림 8은 각각의 열처리 온도에 따른 CaF₂시편의 XRDpattern을 보여주고 있다. 27.5, 47.0, 50.5, 68.0도에서

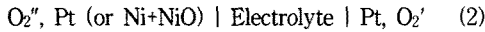
CaF₂ peak를 보여주고 있으며 850°C~900°C사이의 온도에서 새로운 peak가 나타남으로 보아 일시적으로 새로운 CaF₂ 화합물이 생성됨을 보여 주고 있으며, 이는 SEM사진의 결과와 일치한다.

그림 9는 850°C에서 열처리한 CaF₂ 시편의 LaF₃ 첨가량에 따른 SEM사진을 보여주고 있다. 그림에서 시편의 표면에 LaF₃가 분산되어 있음을 알 수 있었고, 첨가량에 따른 grain의 변화는 거의 없었으며 grain의 크기는 3μm 내외로 일정하였다.

2. 산소감지특성

CaF₂계 불화물 고체전해질을 이용하여 산소농담전

지를 구성하면 다음과 같다.



식 (2)와 같은 셀 구조에서 양쪽의 산소압을 서로 다른 값으로 유지시켜 주면 두 전극사이에는 산소 분압에 대응한 기전력이 발생하며 이것은 Nernst식으로 나타낼 수 있다.

$$E_N = \frac{RT}{nF} \cdot t \cdot \ln(P_{O_2'} / P_{O_2''}) \quad (3)$$

여기서 E는 기전력, R은 기체상수(8.314 J/Kmol)이고, T는 절대온도, F는 Faraday상수, t는 CaF₂중의 평균 이온수율(t ≃ 1)이며, P_{O₂'}와 P_{O₂''}는 각각의 전극에서의 산소분압이다.

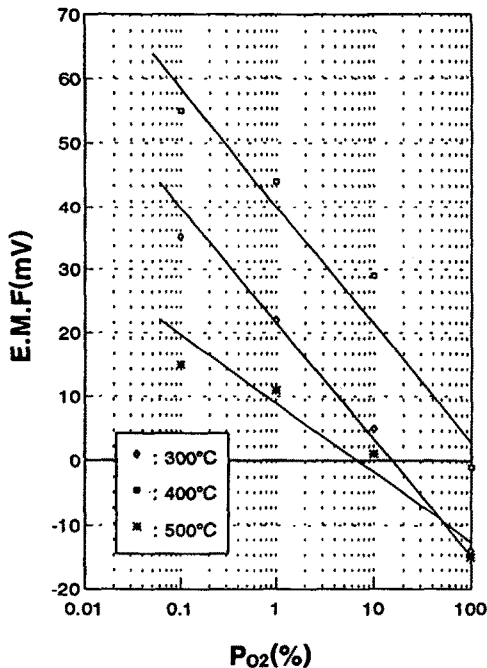


그림 10. 디스크형 CaF₂ 산소센서 시편의 산소농도에 따른 감도특성

Fig. 10. The sensing characteristics of disk type CaF₂ ceramics for oxygen concentration.

그림 10은 CaF₂ 디스크형 시편에 대한 산소가스 감지특성을 보여주고 있다. 디스크형 시편의 기전력측정은 Keithley 617 electrometer로 하였으며, 이때 기

준전극으로 Air(O₂:21%)|Pt를 사용하였다. 이때 Air(O₂:21%)|Pt가 기준전극으로 잘 동작하도록 내부의 작은 석영관을 통하여 air를 주입하였다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 400°C에서 가장 좋은 감도를 보여 주고 있으며, 산소농도 변화가 0.1%~10%변화시 45mV의 변화를 보였다. 이때 기준전극의 산소농도와 같아지는 피검가스의 산소농도 21%에서 기전력이 0mV를 나타내지 않았다. 이는 시편 안밖의 압력의 차 및 전극표면의 미세구조의 차이로 생각된다.

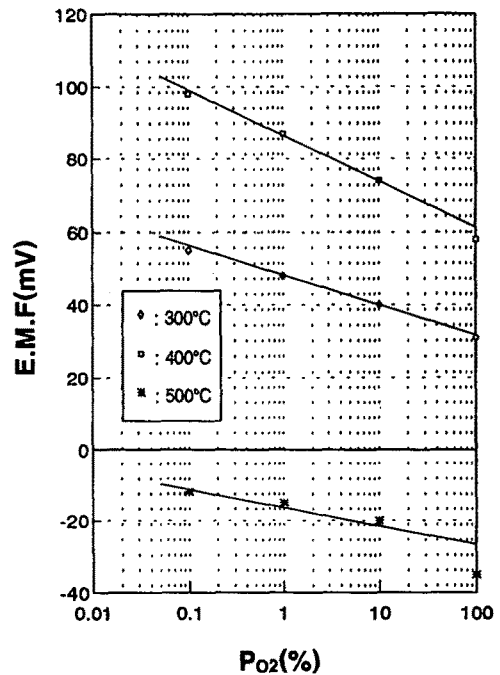


그림 11. 디스크형 CaF₂/LaF₃(99:1 mole%) 산소센서 시편의 산소농도에 따른 감도특성

Fig. 11. The sensing characteristics of disk type CaF₂/LaF₃ (99:1 mole%) sensor for oxygen concentration.

그림 11은 LaF₃가 1mole% 첨가된 디스크형 소자의 산소에 대한 감지 특성이다. 피검 산소가스의 농도 변화에 따른 기전력의 변화는 순수한 것과 비교하여 약간 낮았으나 측정온도에서 매우 안정한 특성을 보였다. 이는 LaF₃의 첨가가 순수한 CaF₂ 비해서 도전률이 커지는 것으로 설명할 수 있다.^[7]

그림 12는 U자형 시편의 산소가스에 대한 감도특성을 나타낸 것이다. 기준전극으로는 Ni가 70% 섞인

NiO를 사용하였으며, 센서시편의 충분한 안정화를 위해서 측정온도 400°C, 질소분위기에서 2시간 이상 방치한후 측정하였다. O₂가 0.1~10%을 변화하였을때 약 40mV의 기전력 변화를 보였다. U자형 시편의 기전력의 변화는 아래의 식을 따르는 것으로 생각할 수 있다.

$$E = E_O + E_N \quad (4)$$

여기서 E₀는 초기기전력, E_N는 Nernst 기전력이다.

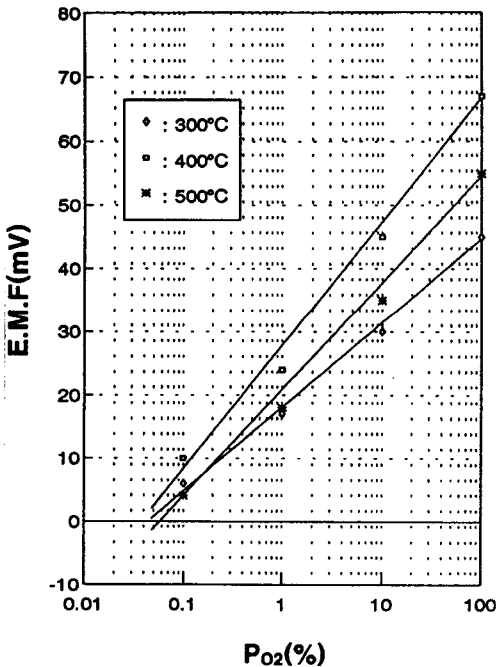


그림 12. U자형 CaF₂ 산소센서 시편의 산소농도에 따른 감도특성 기준전극(NiO/Ni)
 Fig. 12. The sensing characteristics of U type CaF₂ sensor for oxygen concentration. Reference electrode(NiO/Ni)

그림 13은 850°C에서 열처리된 U자형 센서시편의 산소가스에 대한 시간응답특성을 측정온도 400°C에서 조사한 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와같이 산소농도를 0.1%에서 10%로 변화시켰을때 약 40mV의 기전력변화를 보였다. 또한 가스농도 변화 후, 포화점에 도달하는데에는 약 1분간이 소요되었다. 또한 최고점에 도달한 이후 기전력이 서서히 감소하였다. 이것은 U

자형 센서 시편내부의 NiO/Ni 기준전극의 기준전위의 변화에 기인한 것으로 이는 U자형 센서 시편내부로 산소의 확산에 의한 것으로 판단된다

그림 13은 850°C에서 열처리된 U자형 센서시편의 산소가스에 대한 시간응답특성을 측정온도 400°C에서 조사한 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와같이 산소농도를 0.1%에서 10%로 변화시켰을때 약 40mV의 기전력변화를 보였다. 또한 가스농도 변화 후, 포화점에 도달하는데에는 약 1분간이 소요되었다. 또한 최고점에 도달한 이후 기전력이 서서히 감소하였다. 이것은 U자형 센서 시편내부의 NiO/Ni 기준전극의 기준전위의 변화에 기인한 것으로 이는 U자형 센서 시편내부로 산소의 확산에 의한 것으로 판단된다

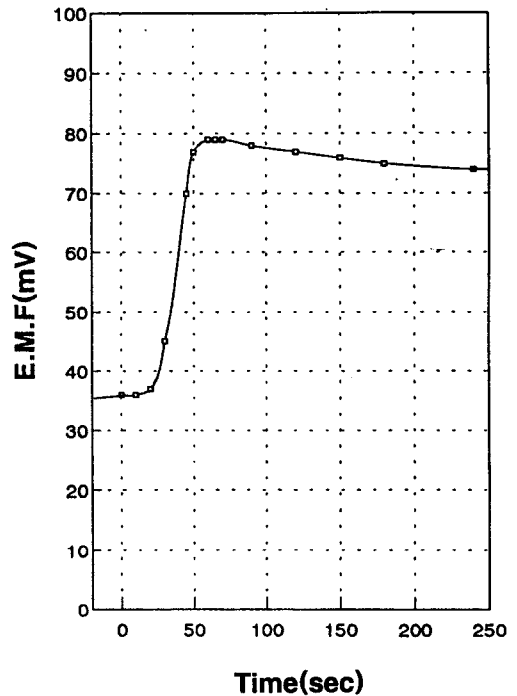


그림 13. U자형 CaF₂ 산소센서 시편의 산소에 대한 시간응답특성
 Fig. 13. Time response characteristics of U type CaF₂ sensor for oxygen gas.

IV. 결 론

본 연구에서는 CaF₂계 불화물 고체 전해질 산소센서의 최적의 제조조건 및 온도 안정성, 저온 동작을 위한 첨가제 개발에 중점을 두고 그에 대한 실험을

하였다. 디스크형 시편의 경우 Air(O₂:21%)|Pt를 기준 전극으로 하였으며, Pt막을 감지전극으로 사용하였다. 디스크형 소자의 경우 SEM과 수축률의 결과를 토대로 850℃에서 열처리 하였으며, 순수한 CaF₂시편의 경우 산소농도변화 0.1%~10%에서 45mV의 감도를 보였으며 LaF₃가 첨가된 시편의 경우 시간에 따른 드리프트가 적었다. U자형 시편의 경우 감지전극으로 Air|Pt사용하고, 기준전극으로 NiO/Ni(30:70)를 사용하였다. U자형 센서의 경우의 특성은 동작온도 400℃에서 산소농도의 변화가 0.1%~10% 변화하였을 때 기전력의 변화가 40mV정도였으며, 가스주입후 포화치에 도달하는데 약 1분이 소요 되었다.

현재까지의 결과로 보면 NiO/Ni(30:70) 기준전극을 갖는 U자형의 시편의 경우 산소가스에 대해서 400℃의 저온에서 양호한 감도를 나타내었으며, 안정도 개선 및 응용연구를 거쳐, 앞으로 이를 저온용 산소센서로 사용 가능한 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

- [1] T. Toyda, et al, "Electronic engine control system for smaller passenger cars", *SAE 800894*, 1980.
- [2] Nilo Valverde, "Oxygen sensors based on the electrical conductivity of the solid solutions (Mg_{1-x}Fe_x)O and (Mg_{1-x}Co_x)O." *J. Am. Ceramic Soc.*, vol. 68(12), pp. 657-662, 1985.
- [3] E. M. Logathetics, K. Park, A. H. Meitzle, and K. P. Land, "Oxygen sensors using CoO ceramics", *J. Electr. chem. Soc.*, vol. 124(9) pp. 1443-1446, 1977.
- [4] J.W. Meller. et al., "A comprehensive treaties on inorganic and theoretical chemistry", *Longmans, Green and Co. LTD.*, London, vol. 16, 1947.
- [5] S. F. Chou and R. A. Rapp, "Electrochemical studies of dopant redoxing and diffusion at Pt, O₂, CaF₂ interface", *J. Electro. chem. Soc. : Solid State Science and Technology*, pp. 506-513, 1983.
- [6] T. A. Ramanarayanan, M. L. Narula, and W. L. Worrell, "The measurement of oxygen chemical potentials with a calcium fluoride solid electrolyte", *J. Electrochem. Soc.: Solid State Science and Technology*, pp. 1360 - 1363, 1979.
- [7] S. Kucheria and M. F. Berard, "Self-diffusion of ⁴⁵Ca and ⁸⁸Y in pure and YF₃-doped CaF₂ single crystals", *J. Am. Ceram. Soc.* vol. 64, No. 10, pp. 594 - 600. 1981.
- [8] J. H. Kennedy and J. C. Hunter, "Thin-film galvanic cell Pb/Pb-F₂/PbF₂, CuF₂/Cu", *J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology*, pp. 10 - 14, 1976.
- [9] Carl Wagner, "Limitation of the use of CaF₂ in galvanic cells for thermodynamic measurements due to the onset of electronic conduction under reducing conditions", *J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science*, vol. 115, No. 9, pp. 933-935, 1968.
- [10] N. Yamazoe, J. Hisamoto, N. Miura, and S. Kuwata, "Solid state oxygen sensor operative at room temperature", *Proc. of the 2nd int. meeting on Chemical Sensors*, BORDEAUX, pp. 289-292, 1986.
- [11] J. P. Lukaszewicz, N. Miura, and N. Yamazoe, "A LaF₃-based oxygen sensor with perovskite type oxygen electrode operative at room temperature", *Sensors and Actuators B1*, pp. 195-198, 1990.
- [12] 河本洋二, "フッ化物 イオン伝導體とその應用", *Bulletin of the Ceramic Society of Japan : Ceramics Japan*, vol. 27, No. 2, pp. 105-111, 1992.

著 者 紹 介

李載鉉

『센서학회지 제1권 제1호』 논문92-14 참조. 현재 경
북대학교 전자공학과 박사과정

李德東

『센서학회지 제1권 제1호』 논문92-14 참조. 현재 경
북대학교 전자공학과 교수