J. of the Korean Sensors Society
Vol. 17, No. 4 (2008) pp. 273 – 280

일체화된 Aperture 구조의 한계전류형 산소센서의 제작 및 특성

오영제† · 이득용*

Fabrication and characteristics of limit-current type oxygen sensor with monolith aperture structure

Young-Jei Oh†, and Deuk Yong Lee*

Abstract

Monolith aperture-type oxygen sensors with simple structure of YSZ(pin-hole)/Pt/ YSZ(solid electrolyte)/Pt were fabricated by co-firing technique. To enhance the yield of productivity, a couple of YSZ green sheets for diffused barrier and solid electrolyte were prepared by tape-casting and co-firing method. The limit current characteristics of the oxygen sensors were measured between 500 and 650 °C. The heating temperature of 600 °C was optimum as a portable oxygen sensor in the range of oxygen concentration from 0 to 75 vol%. Linear proficiency of limit current behavior as a function of oxygen concentration was controlled by the variation of aperture dimension. The fabricated oxygen sensors showed the stable sensing output for 30 days. Gas leakage in bonding area due to warping, cracking and thermal cycling was not found in the period.

Key Words : yttria stabilized zirconia(YSZ), Co-firing, aperture, limit current, oxygen sensor

1. 서 론

전기화학적 펌핑현상을 이용하는 한계전류형 산소센서의 작동기구는 센서의 구조에 따라 다르며 온도, 압력 등 변수에 대한 특성도 다르다. 한계전류형 산소센서는 전극에 도달하는 산소의 양을 조절하는 형태로 고체전해질 양쪽에 백금 전극을 도포하고 그 위에 핀홀을 가진 확산장벽이 있는 핀홀(pinhole, aperture) 형태와 전극 표면에 다공성 막을 입혀 다공성 막을 통해 도달하는 산소 양으로 한계 전류의 크기를 결정하는 다공성(porous) 형태가 있다. 이 가운데 aperture 형태의 산소센서는 전압원에 연결되어 있는 전극이 고체전해질의 양쪽에 도포되어 있고 그 위에 aperture를 가진 알루미나 재질의 확산장벽으로 구성되어 있어서 대단히 작은 크기로 제조할 수 있으며 가열을 위한 장치를 보강할 경우 독립적으로 사용할 수 있는 휴대용 산소센서로의 제작이 가능하다는 장점을 가지고 있다.

한계전류형 산소센서는 아래 식 (1)과 (2)에서 보는 것처럼 전압을 인가하면 양극에서 음극으로 산소가 펌핑하여 전류의 변화가 발생한다. 산소 펌핑셀의 한쪽 면에 확산층을 부여하면 전압 인가 시 산소의 펌핑량이 산소의 확산량에 의해 율속되는 한계전류가 발생한다. 즉, 한계전류식 센서는 한계전류의 포화영역 크기가 센서 주위의 산소분압에 비례하는 것을 이용한 센서로 산소 펌핑용 지르코니아 셀 (양극)과 산소 모니터링용 지르코니아 셀 (음극)로 구성되어 희박연소 엔진이나 %농도 영역의 산소 모니터링에 효과적인 산소센서이다[1-9].

$$O_2+4e^- \rightarrow 2O^{2-}\,(cathode) \quad (1)$$

$$2O^{2-} \rightarrow O_2+4e^-\,(anode) \quad (2)$$

$$O_o \rightarrow V\ddot{o}+\frac{1}{2}O_2+2e^- \quad (3)$$

Aperture를 이용한 산소센서의 한계전류치는 산소분압 외에도 전극에 도달되는 산소의 양에 영향을 주는

한국과학기술연구원, 박막재료연구센터(Thin Film Materials Research Lab., Korea Institute of Science and Technology)
*대림대학 재료정보학과(Dept. of Materials Engineering, Daelim College of Technology)

†Corresponding author: youngjei@kist.re.kr
(Received : March 21, 2008, Revised : May 13, 2008
Accepted : May 27, 2008)

센서의 구조, 온도, 압력 등 여러 인자들에 의해 식 (4)와 같이 결정된다[1].

$$Io=-4F/R\cdot PO_2\cdot P/T\cdot s/l\cdot \ln\{1/(1-PO_2/P)\} \quad (4)$$

여기서, F는 Faraday 상수, R은 기체상수, P는 전체압력, T는 절대온도, s는 aperture의 넓이, l은 aperture의 길이 및 PO_2는 산소분압을 의미한다. 따라서 aperture 형태의 경우 산소의 확산이 Knudsen기구에 의해 일어나는 다공성 확산막 산소센서와는 달리 aperture의 직경이 산소분자의 직경보다 일반적으로 훨씬 크기 때문에 산소의 확산은 분자간의 충들에 의해 제어되는 분자 확산기구에 의한다.

현재 개발되어 있는 aperture형 산소센서는 지르코니아 고체전해질 층과 aperture를 갖는 확산장벽 층이 접착시멘트나 유리프리트에 의해 접착되어 있는 형태이다. 그러나 이 경우에는 센서가 작동온도까지 가열 될 때 고체전해질층과 확산장벽층간의 기밀유지를 위해 사용한 접착시멘트나 프리트의 열화에 의해 접착부분에서 문제가 종종 발생한다. 즉, 고온에서 장시간 사용시 접착재질의 열화 및 접착부분의 균열로 인하여 치밀한 접착이 이루어지지 않아 실용화에 어려움이 있었다.

따라서 본 연구에서는 이러한 점들을 개선하고 소성 후에도 휨, 크랙 현상 등이 없이 양산화의 효율을 높히고자 aperture형의 산소센서 제작 시 확산장벽층과 고체전해질층 두 층을 일체화하는 구조로 제작하고 소자의 한계전류 특성을 고찰하였다. 산소센서 소자는 닥터블레이드법을 이용한 그린시트 성형 및 적층기술을 이용하였다. 본 연구에서 제작한 센서의 구조는 다공성 확산층과 같은 확산공간이 없도록 만든 핀홀 형태이다. 따라서 본 aperture형 센서는 고체전해질층, 전극 및 핀홀확산층 모두를 동시에 소성하는 기술을 이용하여 공정을 간단하게 하였을 뿐만아니라 계면의 치밀화도 쉽게 기하도록 하였다. 본 aperture형 산소센서는 접착시 핀홀확산층/고체전해질층 상하부간의 열팽창계수 차이로 인한 균열 발생을 억제하고자 기존의 잘 알려진 알루미나/YSZ 구조에서 YSZ/YSZ 구조로 제작하여 휴대용으로 사용이 가능하게 하였으며 센서는 500~650 °C의 온도에서 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 그린시트의 제조

고체전해질 및 확산장벽용 그린시트를 제조하기 위한 원료로 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 분말을 사용하였다. 그린시트를 제조하는데 필요한 유기물은 첨가량, 적정 조합비, 첨가순서 등이 테이프 캐스팅 성형공정에 크게 영향을 미치는 요소들이다. 일차적으로 그린시트 제조에 적합한 용매를 선택하기 위하여 ethanol, toluene, MEK, ethanol+toluene, ethanol+MEK의 5가지 azeotropic 용매 시스템을 선택하여 스크리닝 테스트를 수행하였으며 이때 azeotropic 용매 시스템은 4:6의 비율로 혼합하여 사용하였다. 또한 유기물 첨가제와 세라믹스 원료분말과의 상호작용 및 분산제의 분산효과를 측정하기 위하여 2차 스크리닝 테스트를 수행하였다. 분산제로는 Tenlo, SN, Fish Oil, KD_1을 사용하였다.

혼합과정을 거쳐 제조된 세라믹 슬러리에는 혼합과정에서 유입되는 공기 및 용매의 증기압에 의하여 발생되는 기포가 존재하게 되는데 이러한 기포들을 테이프 캐스팅공정 전에 제거시키지 않으면 건조과정 중 시트의 균열과 휨의 원인을 제공하며 특성을 저하시킨다. 따라서 본 실험에서는 이러한 기포 제거를 위하여 로터리 펌프를 이용하여 교반 중 탈포하였다. 이 탈포공정은 슬러리를 교반기에서 170 rpm의 일정속도로 교반하면서 실시하였다. 슬러리의 탈포과정에서는 슬러리내의 기포 뿐만 아니라 용매의 증발도 일어나게 되고 이 때문에 슬러리의 점도에 영향을 미치게 되므로 본 실험에서는 Brook field 형의 디지털 점도계를 사용하여 탈포공정 중에 일정 시간 간격으로 점도를 측정하였다. 점도는 15,000~30,000 cps의 범위로 조정한 후 일본 진천정기제작소사의 모델 DP-150 자동 닥터블레이드 장치를 사용하여 테이프 캐스팅을 실시하였다.

그린시트의 두께조절은 블레이드에 부착되어있는 1차, 2차 마이크로미터를 사용하여 조절하였으며 건조공정은 대기 중에서 수행하였다. 이때 불균일한 습도와 온도 분포에 의한 결함이 발생하기 쉬우므로 주위환경에 따른 불균일한 건조 속도를 제어하기 위하여 일정습도, 일정 온도를 유지할 수 있게 후드를 이용하여 밀폐된 공간내의 포화상태를 유지하였다. 제조된 그린시트는 SEM으로 미세구조를 조사하였다.

2.2. Aperture형 산소센서 소자의 제작

센서 제작시 전해질층과 열팽창계수가 다른 확산장벽층을 따로 제작하여 접착시킨 경우에는 갑작스런 온도의 변화에 따른 열충격으로 인하여 균열이 발생하거나 파괴가 일어나기 쉽다. 따라서 본 실험에서는 YSZ 고체전해질층과 확산장벽층을 일체형으로 하는 산소센서 소자를 제작하였다. 건조된 지르코니아 그린시트는 여러 예비 실험을 거쳐 소성 후 확산홀(pinhole)의 지름이 0.025 mm인 확산층과 확산공간층의 지름이 7.5

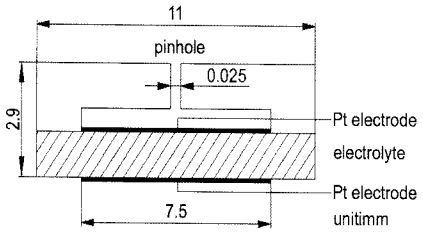

그림 1. Aperture형 산소센서의 구조
Fig. 1. Schematic of aperture type oxygen sensor.

mm인 cavity로 구성된 센서소자로 그 외형은 직경 11 mm, 높이 2.9 mm의 크기로 제작하였다(그림 1).

YSZ 양단의 전극은 그린시트 양면에 200 mesh의 실크 스크린을 사용하여 직경 7.5 mm의 디스크 형태로 양극과 음극이 대칭되도록 스크린 프린팅 하였다. Pt전극 도포 후 45 °C의 전기오븐에서 15분간 건조과정을 수행한 후 직경 0.2 mm의 리드 와이어를 부착시켰다.

YSZ 고체전해질층과 확산장벽층과의 일체화를 위하여 라미네이터를 이용하여 70 °C의 온도에서 별도로 제작된 히터용 그린시트와 같이 적층을 실시하였다. 적층된 지르코니아 그린시트 센서소자는 600 °C의 burn-out 과정과 1500 °C의 동시소성 과정을 거친 후 완전한 소결체 센서소자로 제작하였다. 산소센서의 제조공정도를 그림 2에 나타내었다.

2.3. 산소센서 소자의 특성 측정

Aperture의 길이가 0.17 mm, 직경이 0.025 mm인 산소센서를 제작하여 혼합가스의 전체압력을 1기압으로 고정시켜 소자의 기전력을 측정하였다[10]. 그림 3은 실험장치의 개략도로 가스 혼합장치, 산소분압 측정장치, 온도 조절장치로 구성하였다. 혼합가스의 산소함량은 0 vol%에서 75 vol%까지 5~10 vol% 간격으로 변화시키며 측정 하였는데, 이때 사용한 질소와 산소는 순도가 각각 99.999 %와 99.5 %이었다.

질소가스와 산소가스의 혼합은 미국 마티슨사의 Tube No. 602, 601 유량계와 타이런사의 유량계를 사용하여 유량을 조절한 후 혼합기을 통과시켜 수행하였다. 이때 산소의 함량은 미국 베리언사의 가스 크로마토그래프(GC Model 3300)에 질소의 유량을 고정하고 산소의 유량을 변화시킨 혼합가스를 투입하여 혼합가스의 유량에서 산소함량 기준곡선을 얻은 후 이 곡선을 실제 실험 시에 적용하였다. GC 기준곡선 작성 시 사용한 GC의 규격 및 조건은 molecular sieve 5A(45/60) 충진제, SST 2 m column, TCD detector와 He car-

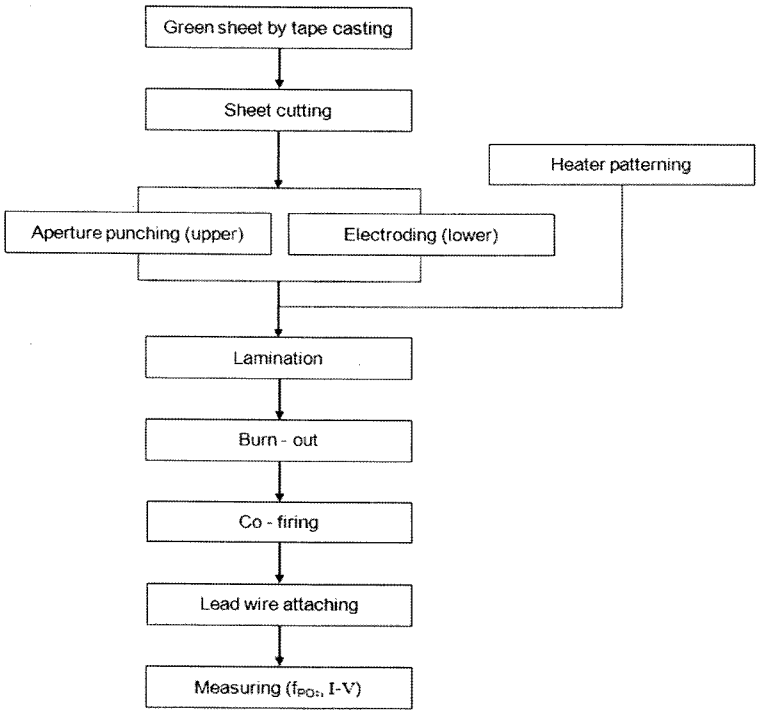

그림 2. 일체형 Aperture 산소센서의 제조공정도
Fig. 2. Fabrication procedure of the preparation of monolith aperture-type oxygen sensor.

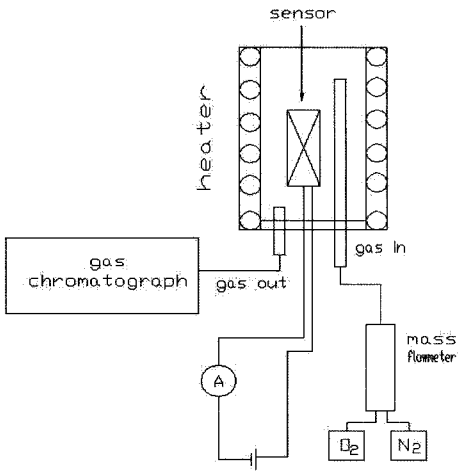

그림 3. 산소농도에 따른 한계전류치 측정 장치 구성도
Fig. 3. A schematic diagram for measuring of limit-current as a function of oxygen concentration.

rier gas로 carrier gas의 유량은 30-35 ml/분 이었다. 또한 측정 시 사용한 column, detector 및 injector의 온도는 각각 120 °C, 150 °C 및 150 °C이었다.

소자의 온도 및 산소함량에 따른 특성변화는 조립된 센서소자를 $MoSi_2$를 발열체로 하는 튜브형 전기로에서 넣고 500~700 °C의 온도범위에서 측정하였다. 이때 측정온도는 chromel-alumel 열전대를 사용하여 측정하였고 전압원으로는 HP 6155A DC power supply (0~20 V, 0~2 A)를 사용하여 확산장벽이 있는 쪽에 양극을, 반대쪽에 음극을 연결하여 전압을 가함으로써 센서소자 주위의 산소를 펌핑시켰다. 센서소자의 고체전해질 내에 흐르는 감지 전류의 측정은 Fluke 23 series II mulimeter를 사용하였다.

제작한 산소센서의 산소 의존성은 600 °C의 일정온도 하에서 산소농도를 0 vol%에서 75 vol%까지 변화시키면서 출력 한계전류의 크기를 측정하고, 특성곡선의 기울기를 관찰하였다. 또한 산소센서의 온도의존성은 10 vol%의 일정 산소농도 하에서 온도의 변화를 500-650 °C로 변화시키면서 그에 따른 특성곡선의 기울기 및 한계전류의 크기를 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 그린시트

결합제의 용해성을 관찰한 결과 ethanol, toluene, MEK 용매를 각각 단독으로 사용한 경우 40분 내에서 완전히 용해가 되지 않았으나 ethanol-MEK, ethanol+toluene의 azeotropic 혼합용매인 경우에는 용해가 잘 됨을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서 그린시트 제조에 첨가하는 유기물 시스템으로 PVB에 보다 더 좋은 용해도를 갖는 Ethanol+MEK azeotropic 용매 시스템을 선택하였다. 이때 azeotropic 용매의 혼합 성분비는 40 wt% MEK와 60 wt%의 Ethanol로 하였다. 세라믹 슬러리 내에 포함된 총 가소제의 양은 일정하게 유지했을 때 가소제 함량이 증가할수록 슬러리의 점도는 증가하였다. 또 가소제의 함양이 증가함에 따라서 닥터블레이드 운반 필름과의 고착성이 증가하여 그린시트의 분리에 어려움이 존재하였다.

탈포공정 중 슬러리의 점도변화를 측정한 결과 탈포시간이 길수록 점도가 증가하는 경향을 보였다. 그린시트의 두께를 조절하기 위해서는 슬러리의 점도가 적당한 값을 갖는 것이 중요하다. 따라서 탈포공정의 시간 및 진공 펌프의 사용 시간을 적절하게 제어하는 것이 필요하였다.

세라믹스 그린시트가 고기능을 발휘하기 위해서는 시트 내의 균열, 휨, 두께 변화 등이 없이 재현성 있게 제조되어야 한다. 15 cm×30 cm YSZ 그린시트의 4면을 마이크로미터로 측정하여 두께변화를 관찰한 결과 그린시트의 두께 변화는 거의 찾아볼 수 없었으며, 형광등을 이용한 외관검사 결과 그린시트 내부에서 작은 균열, 기포, 굵은 입자 등의 결함을 찾아볼 수 없었다. 그 결과 센서소자 제작 시 일정한 두께의 센서소자를 제작할 수 있었다.

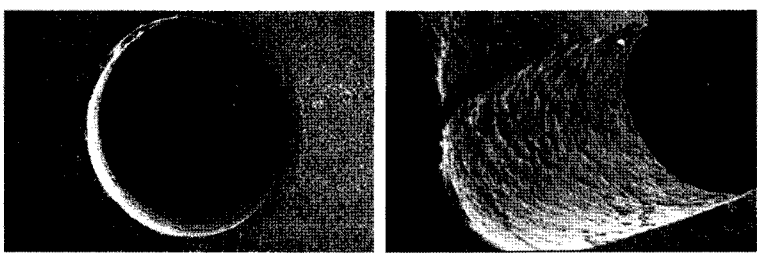

그림 4. Aperture형 산소센서의 기체 확산 홀 사진: (a) 윗면, (b) 단면
Fig. 4. Photograph of gas diffusion hole of aperture-type oxygen sensor: (a) top view and (b) cross-sectional view.

표 1. 가스 크로마토그라프로 분석된 혼합기체중 실 산소함량
Table 1. Real Oxygen Contents in Mixed Gas by Gas Chromatograph.

가스 성분		Flow Ratio (vol%)									
Input 함량	산소	0	5	10	20	30	40	50	60	70	80
	질소	145									
Output 실측량	산소	0	5.49	7.1	13.2	21.8	26.8	33.6	39.9	45.8	50.0
	질소	100	94.51	92.9	86.8	78.2	73.2	66.4	60.1	54.2	50.0

그림 4는 산소센서 확산 홀의 전자현미경 사진(SEM)을 나타낸 것이다. 확산 홀은 지르코니아 고체전해질 그린시트 상태에서 구성된 것이기 때문에 제작에 어느 정도 어려움이 있었지만 단면의 구조가 비교적 깨끗하게 나타났다.

3.2. 산소센서 소자 특성

3.2.1. 혼합가스 내 산소함량 분석

산소센서의 특성은 혼합가스 내의 산소함량을 0 vol%에서 75 vol%까지 5~10 vol% 간격으로 변화시키면서 측정하였으며 그 결과를 표 1에 나타내었다. 표 1에서 알 수 있듯이 투입된 전체 혼합가스에서 산소의 함량은 실제로 검출된 혼합가스에서의 산소의 함량과 다르기 때문에 센서 소자 실험 시 투입 산소량을 검출 산소량(output 실측량)으로 환산하여 산소의 농도의 기준으로 결정하였다.

3.2.2. 산소농도 의존성

일반적으로 한계전류형 산소센서는 이상적일 경우 그림 5에서 보는 바와 같이, 산소의 펌핑량이 산소의 확산량보다 작은 경우에는 인가전압 증가에 따라 산소의 펌핑량이 선형적으로 증가하며(영역 1), 일정 이상의 전압 하에서는 산소펌핑 과정에서 산소 확산이 율속단계가 되어 일정한 전류값 (한계전류)을 갖는다(영역 2). 즉, 한계전류 영역에서 확산기공 내부의 산소농도는 외부의 산소농도에 비하여 무시할 정도로 작기 때문에 한계전류량은 산소의 농도에 비례하게 된다. 전압이 증가함에 따라 식 (3)에서 보는 것처럼 고체전해질로 사용된 지르코니아(YSZ)의 분해로 인하여 전기전도도가 증가하여 센서 출력값이 급격히 증가한다(영역 3). 여기서 인가전압이 매우 커졌을 때 전류량이 다시 증가하는 것은 확산실 내의 산소분압이 매우 낮아져서 ZrO_2가 분해되어 전자전도도가 발생하는 것에 기인되는데 이 때의 확산실 내의 산소분압은 약 10^{-33}정도이다.

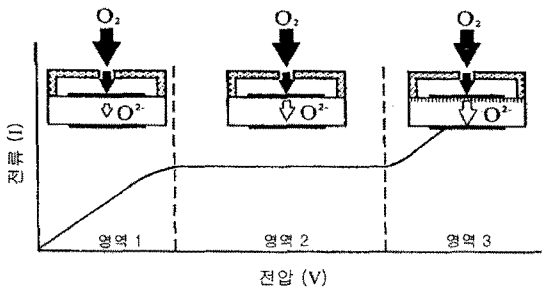

그림 5. 한계전류형 산소센서의 산소 센싱 원리
Fig. 5. Oxygen sensing principle of limit-current type oxygen sensor.

산소센서의 산소농도 변화에 따른 전류-전압 관계 및 일정 전압 하에서의 산소농도에 따른 한계전류 값의 변화를 그림 6과 7에 각각 나타내었다. 그림 6은 측정온도를 600 °C로 하고 산소의 함량을 0 vol%에서 75 vol%까지 변화시키면서 측정한 결과이고, 그림 7은 인가전압을 1.2 V에서 2.0 V까지 변화시켰을 때 얻어진 한계전류 값의 변화를 나타낸 결과이다.

그림 6과 7에서도 그림 5의 특성이 나타났다. 즉 전압의 증가에 따라서 순차적으로 출력전류 값이 산소의 고체전해질에서의 확산에 의해 변화하는 제1영역, 전

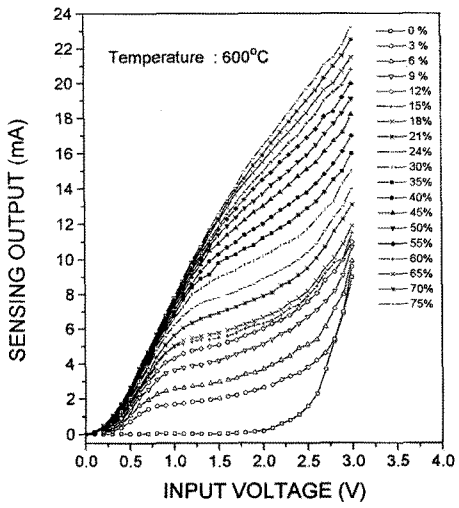

그림 6. Monolith aperture형 산소센서의 한계전류 특성
Fig. 6. Limit-current characteristics of monolith aperture-type oxygen sensor.

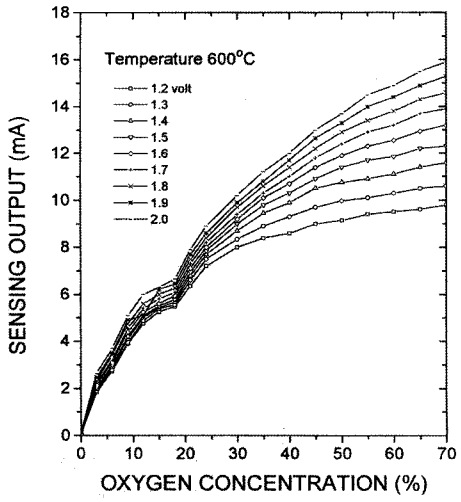

그림 7. 산소함량에 대한 센서출력의 변화
Fig. 7. Variation of sensor output as a function of oxygen concentration.

압이 증가하여도 센서의 출력전류가 일정하게 유지되는 한계전류 영역, 그리고 고체전해질의 분해에 따라서 센서출력 값이 급격히 증가하는 제3영역을 구분할 수 있다. 그림 6에서 산소의 함량이 0 vol%에서 30 vol%까지는 한계전류영역이 확실하게 구분되며, 그 이상의 산소함량을 갖는 경우에는 산소의 함량이 증가할수록 한계전류 영역의 폭이 점차 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 그림 7에서 보듯이 산소함량 증가에 따른 센서의 출력전류는 산소함량이 약 70 vol%까지는 포물선을 그리며 증가하였다.

그러나 센서의 출력 전류가 산소농도 15~18 vol% 부근에서 변화가 적어지는 현상을 나타내고 있는데 이는 aperture의 크기에 기인한 것으로 여겨지는데 산소함량이 증가함에 따라서 일정한 크기의 간격으로 증가됨을 알 수 있다.

그림 8은 aperture의 크기가 다른 두 센서의 산소농도에 따른 출력특성을 비교한 것이다. Aperture의 길이를 짧게 변화시킴으로서 한계전류-산소농도 커브를 보다 직선성에 근접시킬 수 있었다. 이러한 결과로부터 산소센서로의 응용은 인가전압 1.5~2.0 V 범위에서 소자화 할 때 산소함량이 약 70 %까지도 적합한 센서로의 활용이 가능하다고 생각된다.

이 이상의 산소 함량에서도 센서의 출력전류가 일정하게 증가하는 경향이 예측되므로 산소센서의 모니터 회로에서 보상회로를 적용하여야 한다.

3.2.3. 측정온도 의존성

Aperture형 산소센서의 온도 의존성을 알아보기 위

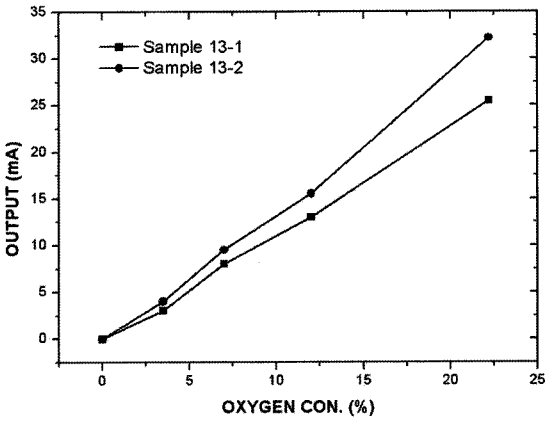

그림 8. Aperture 크기가 다른 산소센서의 특성 비교
Fig. 8. Comparison of sensor output in aperture with different size.

하여 산소센서 소자의 측정온도를 500 °C에서 650 °C로 변화 시켰을 때의 전류-전압 특성을 측정하였다. 그림 9는 산소농도 10 vol% 에서 산소센서의 한계전류치의 변화를 나타낸 것이다. 온도에 따른 한계전류 특성이 잘 관찰되고 있는데 500 °C 이하의 온도에서는 산소의 펌핑 양이 적어 상대적으로 한계전류 값을 나타내는 전압의 범위가 좁아 그 이상의 온도에서 측정하였다.

또한 650 °C 이상의 온도영역에서는 고체전해질의 분해가 비교적 낮은 전압에서도 발생할 뿐만 아니라 한계전류의 증가치도 일정치 않아 역시 산소센서의 사

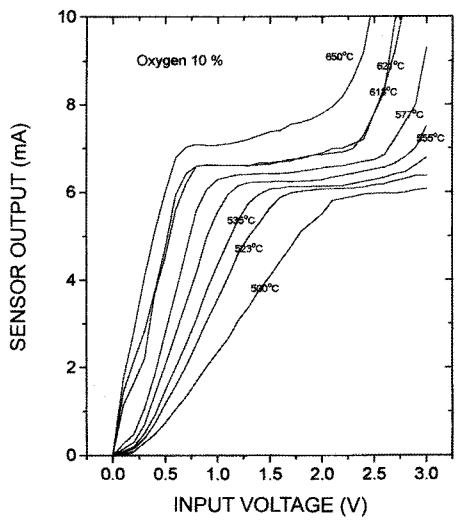

그림 9. Aperture형 산소센서의 측정온도에 따른 전류-전압 특성
Fig. 9. Current-voltage characteristics of aperture type oxygen sensor according to measuring temperature.

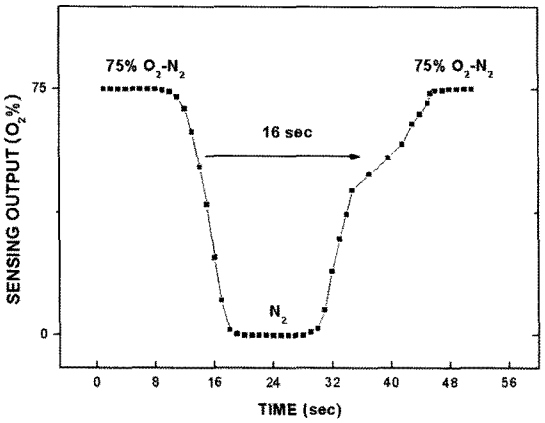

그림 10. Aperture형 산소센서의 응답성
Fig. 10. Response of aperture-type oxygen sensor.

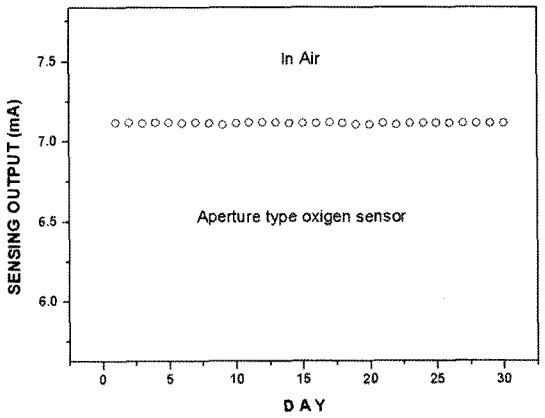

그림 11. 모노리스 aperture형 산소센서의 장기 안정성
Fig. 11. Long-term stability of monolith aperture-type oxygen sensor.

용에는 적합하지 않은 온도로 판단되었다. 이들 결과에 비하여 600 °C에서 측정된 한계전류 값은 전압의 범위가 비교적 넓었고 산소함량에 따른 한계전류 값의 증가 또한 비교적 일정하여 이 온도가 산소센서의 사용에 가장 적합한 온도임을 알 수 있었다. 일반적으로 한계전류형 산소센서는 그 작동온도가 보통 400-700 °C 정도로 한계전류의 온도의존성은 정상 확산인 경우 $T^{0.75}$에 비례하며, Kundsen 확산의 경우 $T^{-0.5}$에 비례하여 나타나는 것으로 보고되고 있는데[11] 이는 본 실험에서의 결과와 거의 일치하는 것을 알 수 있었다.

3.2.4. 응답성 및 안정성

한계전류는 지르코니아 고체전해질의 음극 쪽으로 확산되어 들어오는 산소의 양을 확산장벽을 사용하여 인위적으로 조절할 때 발생하는 것으로 확산방법의 기하학적 구조가 중요한 변수가 된다. 일반적으로 기공을 통하여 들어오는 기체의 확산기구는 기체의 평균 자유행로가 기공의 지름보다 큰 경우에 나타나는 Kundsen 확산과 작은 경우에 나타나는 정상 확산 기구가 있다. 홀 형태로 확산 장벽을 구성하는 경우 한계전류형 센서는 인위적으로 홀의 지름과 길이를 조절하여 원하는 확산기구를 선택할 수 있다. 그림 10은 aperture의 지름을 0.025 mm로 했을 때의 응답 특성이다. 70 %의 산소농도를 1 주기로 변화 시킬 때 약 16초의 지연시간을 나타낸 것으로 이는 aperture형의 구조가 단일 공간으로 이루어진 내부 캐비티가 비교적 큰 것에 기인되어 확산 형에 비하여 다소 느린 것으로 생각된다[12].

또 그림 11은 실내에서의 장기운행 동작시험 결과를 나타낸 것인데 30일이 경과하였음에도 산소센서의 출력신호의 변화 없이 안정된 출력을 보여주고 있다.

4. 결 론

모노리스 aperture 형태의 한계전류형 산소센서 소자를 제작하고 그 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) Aperture형 산소센서 소자를 그린시트로 제작하여 적층 일체화시키므로 기존의 센서 제작 시 발생된 밀봉부분의 균열현상 및 가스 누설에 따른 한계전류 특성의 저하와 열 충격에 의한 센서 소자의 균열 문제를 해결할 수 있다.

2) Aperture 형태의 산소센서의 산소농도 의존성 및 온도의존성에 대한 측정 결과 산소센서의 최적 동작온도는 600 °C이었으며, 검출 가능한 산소함량의 범위는 0~75 vol%이었다.

3) 소성 후 확산홀의 지름이 0.025 mm인 확산층과 7.5 mm의 지름을 갖는 내부 확산공간 층으로 구성된 일체형의 경우 산소의 함량이 30 vol%까지는 한계전류 영역이 확연히 구분된다.

4) 산소농도 변화에 따른 한계전류치를 직선화는 aperture의 크기 조절에 의하여 개선할 수 있으며, 반응성 및 장기안전성이 우수한 모노리스 산소센서의 제작이 가능하다.

참고 문헌

[1] T. Usui and A. Asada, "Operating temperature of a limit current oxygen sensor using a zirconia electrolytes", *Advances in Ceramics*, American Ceramic Society Inc., vol. 24, pp. 845-853, 1989.

[2] W.C. Maskell and B.C.H. Steele, "Miniature amperometric oxygen pump gage", *Solid State Ionics*, vol. 28-30, pp. 1677-81, 1988.
[3] T. Takeuchi, "Oxygen sensors", *Proc. of the 2nd Int. meeting on chemical sensors*, France, pp. 69-78, 1986.
[4] S. Oh, "A planar-type sensor for detection of oxidizing and reducing gases", *Sens. Actuators B,* vol. 20, pp. 33-41, 1994.
[5] J. Lee, B. Kim, K. Lee, H. Kim, and K. Han, "A new catalyst monitoring sensor for gasoline engine using YSZ-Al_2O_3 as solid electrolyte and gas diffusion barrier", *Sens. Actuators B,* vol. 59, pp. 9-15, 1999.
[6] B. Kim, J. Lee, and J. Kim, "A wide range air-fuel ratio sensor with a plate-type structure", *Solid State Ionics,* vol. 86-88, pp. 1079-1085, 1996.
[7] Y.C. Yang and C.O. Park, "Oxygen sensor for the low temperature-measurement using yttria stabilized zirconia (YSZ) electrolyte and Ag electrode", *J. Kor. Sensors Soc.*, vol. 15, no. 2, pp. 97-101, 2006.
[8] J. Park, K. Park, and C.O. Park, "Potentiometric NOx sensors for automotive exhaust using YSZ (yttria stabilizes zirconia) electrolyte", *J. Kor. Sensors Soc.*, vol. 16, no. 6, pp. 434-440, 2007.
[9] J. Park, B.Y. Yoon, and C.O. Park, "The development of new oxide materials and modified mixed potential sensing method for highly sensitive NOx sensor," *J. Kor. Sensors Soc.*, vol. 17, no. 1, pp. 61-68, 2008.
[10] L. Heyne, H. Degn, I. Balslev, and R. Break, "In measurement of oxygen", *North-Holland Pub. Co.*, pp. 65, 1976.
[11] D. Yuan and F.A. Kröger, "Stabilized zirconia as an oxygen pump", *J. Eletrochem. Soc.*, vol. 116, no. 5, pp. 594-600, 1969.
[12] Y.-J. Oh et al., *Japan Patent,* no. 3,118,720, 2001.

오 영 제

- 1977년 연세대학교 세라믹공학과(공학사)
- 1979년 연세대학교 대학원 세라믹공학과 (공학석사)
- 1987년 연세대학교 대학원 세라믹공학과 (공학박사)
- 1988년~1989년 미국 일리노이즈 대학 (Urbana-Champaign) 포스트닥
- 1982년~현재 KIST 재료연구본부 책임 연구원
- 2000년 KIST 신산업창업보육센터장
- 2000년 Academician, Russian Academy of Engineering
- 2002년 Full Member, International (CIS) Academy of Engineering
- 주관심분야 : 화학센서, 광센서 및 기능성 나노재료

이 득 용

- 1984년 연세대학교 세라믹공학과(공학사)
- 1986년 University of Texas at Austin 재료공학과(공학석사)
- 1991년 Arizona State University 재료공학과(공학박사)
- 1992년~현재 대림대학 재료정보학과 교수
- 주관심분야 : 나노공학, 스마트재료, 소재공정기술