

전기화학식 산소 가스센서의 전해질

엄정식 · 장현진 · 김승모 · 민석홍*

강릉대학교 금속재료공학과

The Electrolyte of Electrochemical Oxygen Gas Sensor

Jeong-Sik Um, Hyun-Jin Jang, Seung-Mo Kim, and Seok-Hong Min*

Kangnung National University, Dept. of Metal and Materials Engineering, Kangnung 210-702, Korea

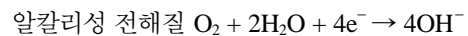
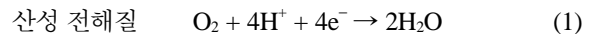
Properties of electrolytes used to electrochemical(galvanic) oxygen gas sensor were examined to prolong the life time of sensor and to enhance the stability of sensor signal. Electrolytes were alkaline base such as potassium hydroxide and sodium hydroxide, and acidic base such as propionic acid and acetic acid. Properties of electrolytes examined were conductivity, pH, and solubility of PbO. Acetic acid shows the highest solubility of PbO and can be used to prolong the life time of electrochemical oxygen gas sensor, but it shows so low pH that H₂ may be produced at the cathode and also has too low conductivity to be used as an electrolyte. The mixing of potassium acetate into acetic acid increases pH and conductivity without decreasing the solubility of PbO. Also, the addition of gelling agent such as silica improves the stability of sensor signal against temperature and vibration.

Keywords: electrochemical oxygen gas sensor, electrolyte, acetic acid, potassium acetate

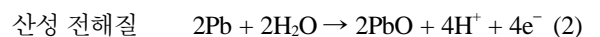
1. 서 론

전기화학식(갈바닉식) 산소 가스센서는 크게 산소 유입부, 음극, 양극(납), 그리고 전해질로 구성되며, 산소의 양을 측정하는 원리는 다음과 같다. 양극과 음극 물질의 표준전위차 때문에 외부에서 전압을 인가하지 않아도 산소 유입부를 통하여 센서 내부로 유입되는 산소가 음극물질의 촉매작용에 의해 음극에서 식 (1)과 같은 환원반응에 의해 환원되고 이에 대응되어 양극에서는 식 (2)와 같은 산화반응에 의해 양극물질인 Pb가 산화되는데, 이러한 산화와 환원반응에 의해 생성되는 이온(산성 전해질에서는 H⁺, 알칼리성 전해질에서는 OH⁻)이 전해질을 통하여 전극으로 이동하면서 두 전극 사이에는 전류가 흐르게 된다. 이때 두 전극사이에 흐르는 전류의 양은 음극에서 환원되는 산소의 양에 비례하고, 음극에서 환원되는 산소의 양은 외부로부터 센서 내부로 유입되는 산소의 양, 즉 외부 산소의 양에 의존하기 때문에 센서의 전류 출력값은 외부 산소의 양을 나타내게 된다^[1,2].

음극반응 :



양극반응 :



전기화학식(갈바닉식) 산소 가스센서의 수명은 이론적으로 양극물질인 Pb가 모두 산화되어 소모되었을 때 끝나게 된다^[3]. 하지만 실제로는 양극물질로 사용되는 Pb가 산화되면서 생성되는 PbO가 전해질에 용해되지 않는다면, 양극인 Pb의 표면은 PbO 피막으로 덮이게 되어 부도체 성격을 띠게 되므로 양극에 과전압이 형성되게 되고 센서의 수명이 끝나게 된다. 따라서 센서의 수명을 연장하기 위해서는 산화반응에 의해 생성되는 PbO가 전해질에 용해되어 양극의 표면이 순수한 Pb로 유지되어야 하므로 전해질의 PbO 용해도가 커야 한다.

본 연구에서는 전기화학식 산소 가스센서의 전해질을 개발하기 위하여 산계열의 유기산(organic acid) 및 유기산 염(organic acid salt)의 전해질^[3]과 알카리 계열의 전해질^[4,5]을 가지고 전도도, pH, 그리고 PbO 용해도 등의 특성을 비교하였다. 더불어 외

*Corresponding author: shmin@kangnung.ac.kr

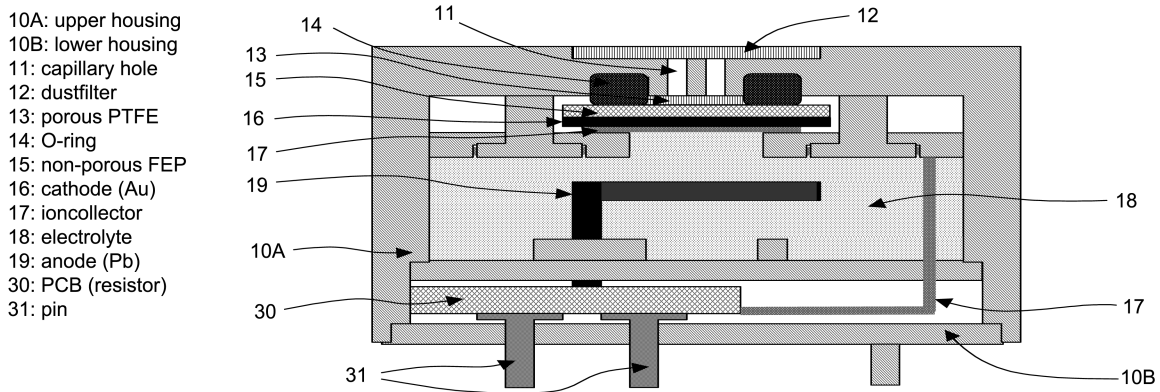


Fig. 1. Cross-sectional view of electrochemical oxygen sensor.

부 온도변화와 진동에 대한 센서의 출력신호 안정성을 향상시키기 위하여 전해질에 젤화 물질(gelling agent)을 첨가하는 효과도 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 유기산은 아세트산(CH_3COOH)과 프로피오닉산($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$)이며, 유기산 염은 아세트산 칼륨(CH_3COOK)이다. 또한 알칼리 계열의 전해질로는 수산화 나트륨(NaOH), 수산화 칼륨(KOH)이 사용되었다. 이러한 전해질들의 특성분석은 센서의 수명을 결정하는 산화납(PbO)의 용해도(solubility) 측정, 이온의 전도도를 알아보기 위한 전도도(conductivity) 측정, 그리고 H_2 발생 또는 CO_2 의 간섭에 영향을 미치는 pH의 측정 등을 통하여 이루어졌다. 시약으로는 아세트산(J.T.Baker, 99.9%), 아세트산 칼륨(Aldrich, 99.0%), 산화납(Aldrich, 99.9%), 프로피오닉산(Aldrich, 99%), 수산화 칼륨(Aldrich, 99.9%), 그리고 수산화 나트륨(Aldrich, 99.8%)이 사용되었으며, 전해질의 특성분석 실험은 18°C 에서 실시하였다. 전해질의 산화납 용해도는 각각의 전해질에 산화납 분말을 첨가하여 포화용액을 만든 후 여과지(Advantec, $0.6\ \mu\text{m}$)로 여과하여 초기 첨가된 산화납 무게와 여과 후 남은 무게를 측정하여 계산되었다. 그리고 전기전도도와 pH는 각각 전도도 측정장치와 pH 측정장치를 사용하여 측정하였다.

전해질에 첨가하는 젤화 물질로는 흠드 실리카(fumed silica)를 사용하였으며, 온도변화와 진동에 대한 센서 출력신호의 안정성은 그림 1과 같은 구조의 전기화학식 산소 가스센서를 만들어 평가하였다. 이때 온도 변화에 대한 출력신호의 안정성은 센서가 들어가 있는 초차 챔버(chamber)를 항온습기에 넣어 상대습도를 60%, 산소농도를 20%(20% O_2 + 80% N_2)로 고정하고 온도를 0°C 에서 50°C 까지 10°C 씩 변화시키면서 potentiostat (μ Autolab type III)를 사용하여 출력신호 변화를 측정함으로써 평가하였다. 또한, 진동에 대한 출력신호의 안정성은 1 m 높이

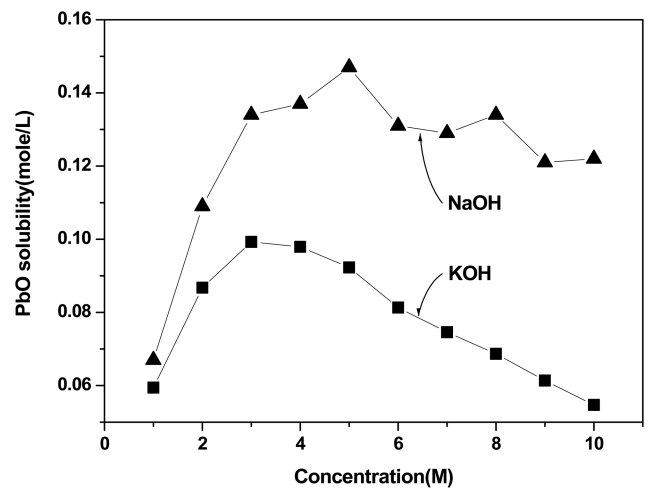


Fig. 2. PbO solubility with the concentration of KOH and NaOH.

에서 센서를 고무판 위에 떨어뜨리고 출력신호의 변화를 측정함으로써 평가하였다.

3. 실험결과 및 토의

그림 2는 18°C 에서 대표적인 알칼리 계열의 전해질인 수산화 나트륨과 수산화 칼륨의 몰농도에 따른 PbO 용해도를 보여주는데, 수산화 나트륨은 5M의 용액에서 약 0.15 mole/L의 최대 PbO용해도를 가지며, 수산화 칼륨은 3M의 용액에서 약 0.1 mole/L의 최대 PbO용해도를 가진다. 또한, 몰농도에 따른 전도도 변화를 살펴보면(그림 3), 수산화 나트륨은 5M의 용액에서 약 380 mS의 최대 전도도를 보이며, 수산화 칼륨은 6M의 용액에서 약 600 mS의 최대 전도도를 보인다. 이와 같은 결과로부터 수산화 나트륨 또는 수산화 칼륨을 전기화학식 산소 가스센서의 전해질로 사용하는 경우에는 3~6M 범위의 몰농도를 사용하는 것이 가장 적당할 것이다. 그러나 알칼리 계열의 전해질을 사용하게 되면, 대기 중에 존재하는 CO_2 가 알칼리성인

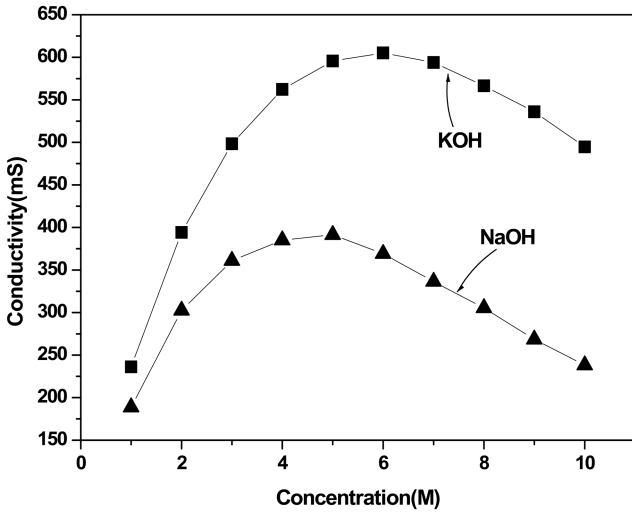


Fig. 3. Conductivity with the concentration of KOH and NaOH.

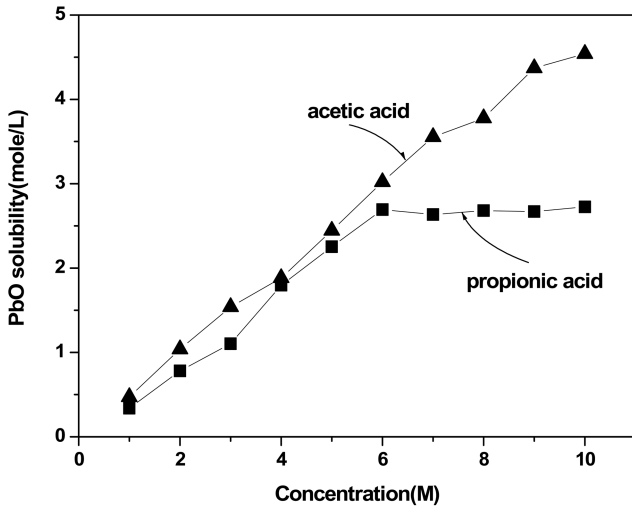


Fig. 4. PbO solubility with the concentration of acetic acid and propionic acid.

전해질에 용해되고 양극 표면의 금속산화물과 반응하여 양극 표면에 불용성의 탄산 납(lead carbonate)이나 염기성 탄산납(basic lead carbonate)을 형성함으로써 양극에 과전압이 생기게 하여 센서의 출력신호가 불안정하게 되는 문제점이 발생할 수 있다^[3].

산성 전해질로는 아세트산, 프로피오닉산, 포름산(HCOOH) 등과 같은 유기산이 사용될 수 있는데, 아세트산과 프로피오닉산을 제외한 대부분의 유기산은 PbO와 반응하여 침전 반응물을 형성하므로 전해질로 사용하기 어려웠다. 그림 4는 18°C에서 아세트산과 프로피오닉산의 몰농도에 따른 PbO 용해도를 보여준다. 아세트산의 PbO 용해도는 아세트산의 몰농도에 비례하여 증가하는 반면에, 프로피오닉산의 PbO 용해도는 6M의 프로피오닉산 농도까지는 비례하여 증가하지만 6M 이상에서는 PbO와 반응하여 프로피오닉 납(lead propionate)의 침전물

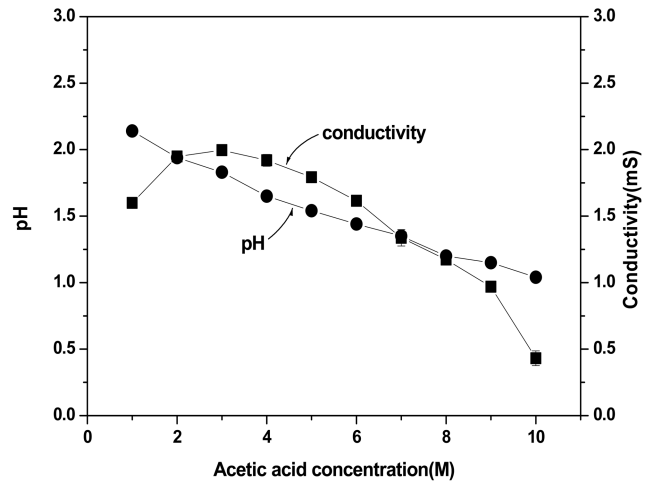


Fig. 5. Conductivity and pH with the concentration of acetic acid.

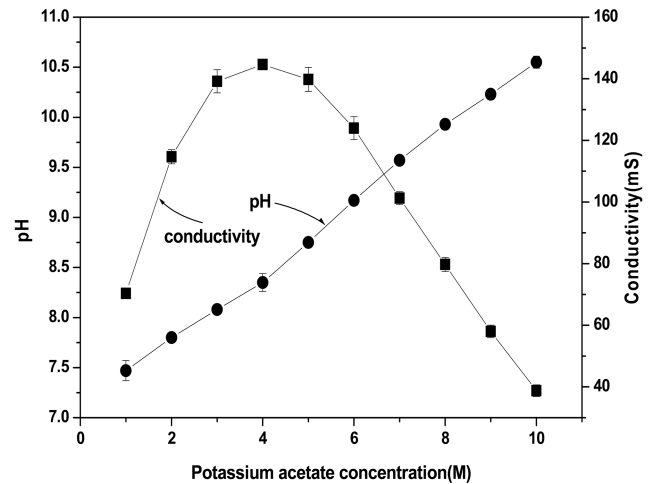


Fig. 6. Conductivity and pH with the concentration of potassium acetate.

이 생기면서 PbO 용해도는 더 이상 증가하지 않는다. 따라서 PbO의 용해도를 고려할 때, 전기화학식 산소가스 센서의 전해질로는 아세트산이 가장 적합하다.

그림 5는 18°C에서 아세트산의 몰농도에 따른 pH와 전도도 변화를 나타내는 그림으로서, pH는 1M 아세트산의 2.2에서 10M 아세트산의 1.0으로 아세트산의 몰농도가 커질수록 감소하였으며, 전도도는 3M의 아세트산에서 약 2.0 mS로 최대값을 보였다. 이러한 아세트산은 알칼리 계열의 전해질에 비하여 PbO 용해도는 높지만, 전도도가 매우 낮아 전기화학식 산소가스 센서의 전해질로 사용하기에 부적합하며, pH도 낮아 음극에서 산소의 환원반응과 더불어 수소(H₂)가 발생할 수 있다는 문제점이 있다.

전도도와 pH가 낮다는 아세트산의 단점을 보완하기 위해서는 염기성이며 전도도가 높은 아세트산염(acetic acid salt)을 첨

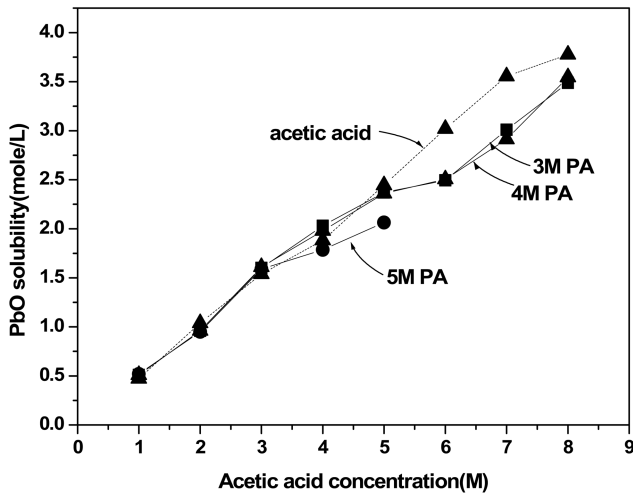


Fig. 7. PbO solubility of mixture electrolyte with the concentration of acetic acid and potassium acetate.

가하면 되는데, 18°C에서 아세트산염의 일종인 아세트산 칼륨의 몰농도에 따른 pH와 전도도 변화를 그림 6에 나타내었다. 아세트산 칼륨의 몰농도에 따른 pH는 몰농도가 10M까지 증가함에 따라 직선적으로 증가하여, 1M 용액의 pH 7.47에서부터 10M용액의 pH 10.55까지 변화하였다. 또한, 아세트산 칼륨의 몰농도에 따른 전도도는 초기에 아세트산 칼륨의 몰농도가 증가할수록 증가하다가 4M용액에서 약 145 mS의 최대값을 보이며, 6M 이상의 용액에서는 몰농도가 증가할수록 감소하였다. 4M 용액에서 보이는 최대 전도도 145 mS는 아세트산 3M 용액의 최대 전도도 2.0 mS에 비하여 70배 이상 큰 값이다. 한편, 아세트산 칼륨 용액에 있어서 PbO는 용해되지 않았다.

이러한 결과를 바탕으로 전도도 값이 큰 3M, 4M, 그리고 5M의 아세트산 칼륨 용액을 아세트산 1M에서 8M까지의 용액과 각각 혼합하여 18°C에서 그 특성을 조사하였다. 여기서 5M의 아세트산 칼륨 용액에 6M 이상의 아세트산 용액을 혼합할 경우에는 18°C에서 고상화 되면서 흰색의 결정이 생겨서 특성을 측정할 수 없었다. 그림 7은 아세트산 칼륨 3M, 4M, 그리고 5M 용액에 아세트산을 혼합한 혼합용액의 아세트산 몰농도에 따른 PbO의 용해도를 보여주는데, PbO의 용해도는 아세트산 칼륨 용액의 몰농도에 상관없이 첨가되는 아세트산의 몰농도에 따라 거의 직선적으로 비례하여 증가한다. 또한, 혼합용액에서 첨가되는 아세트산의 몰농도에 따른 PbO의 용해도는 순수한 아세트산의 몰농도에 따른 PbO의 용해도와 거의 일치하므로, 혼합용액에 대한 PbO의 용해도는 아세트산 칼륨의 몰농도에는 상관없이 오로지 아세트산의 몰농도에만 의존한다는 것을 알 수 있다.

아세트산과 아세트산 칼륨 혼합용액의 몰농도비에 따른 pH 값의 변화를 그림 8에 나타내었다. 염기성인 아세트산 칼륨 용액에 1M의 아세트산 용액이 첨가되면 pH가 급격히 감소하는

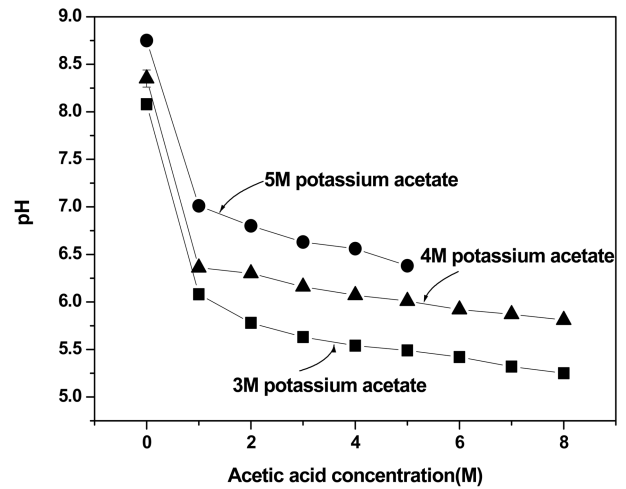


Fig. 8. pH of mixture electrolyte with the concentration of acetic acid and potassium acetate.

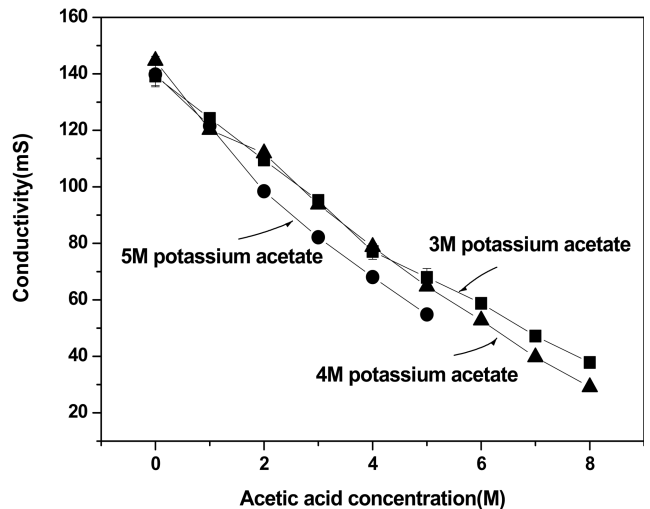


Fig. 9. Conductivity of mixture electrolyte with the concentration of acetic acid and potassium acetate.

데, 3M 아세트산 칼륨 용액에서는 pH 8.1에서 약 6.1로 감소하고, 4M 아세트산 칼륨 용액에서는 pH 8.3에서 약 6.3로 감소하며, 5M 아세트산 칼륨 용액에서는 pH 8.8에서 약 7.0로 감소하였다. 그러나 2M 이상의 아세트산이 첨가되면 pH의 감소 폭이 둔화되면서 농도비율에 따라 5에서 7 사이의 pH 값을 보였다.

그림 9는 아세트산 칼륨 3M, 4M, 그리고 5M 용액에 혼합하는 아세트산의 몰농도에 따른 전도도 값을 각각 보여준다. 아세트산 0M에서의 전도도 값은 3M, 4M, 그리고 5M 아세트산 칼륨 용액의 전기전도도 값이므로 첨가되는 아세트산의 몰농도가 높을수록 전기전도도가 감소한다는 것을 알 수 있으며, 순수한 3M, 4M, 그리고 5M 아세트산 칼륨 용액의 전도도 값의 차이가 크지 않기 때문에 각 농도의 아세트산 칼륨 용액에 대하여 아세트산의 몰농도 증가에 따른 전기전도도의 감소폭도

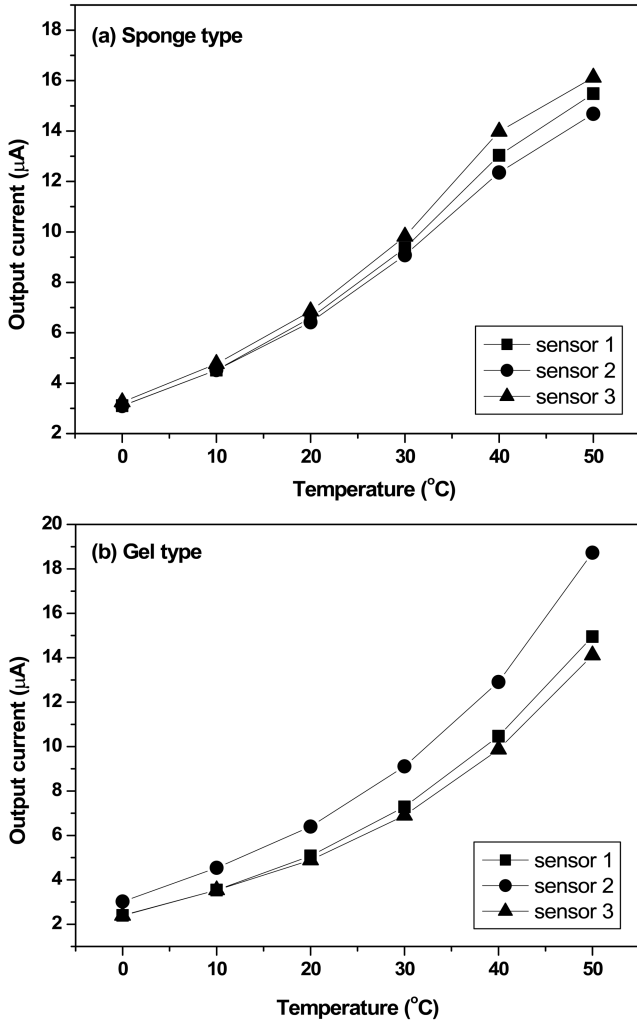


Fig. 10. Temperature dependence of the sensor output signal in (a) sponge-type electrolyte sensor and (b) gel-type electrolyte sensor.

비슷하였다.

이러한 결과들로부터 전기화학식 산소 가스센서의 수명을 연장하고 CO₂의 영향을 배제하여 안정적인 출력신호를 얻기 위해서는 유기산 계열의 아세트산에 아세트산 염인 아세트산 칼륨을 혼합한 혼합용액을 센서의 전해질로 사용하는 것이 적합하며, 그 혼합 몰농도 범위는 PbO 용해도, pH, 전도도 등을 고려하여 아세트산 2~8M과 아세트산 칼륨 2~6M이 적당하다. 여기서, 아세트산의 몰농도가 2M보다 작으면 PbO 용해도가 너무 작고, 8M보다 크면 pH가 너무 낮아 음극에서 수소가 발생할 수 있으며, 아세트산 칼륨의 몰농도가 2M보다 작거나 6M보다 크면 전도도가 낮은 단점을 가지게 된다.

아세트산과 아세트산 염 혼합용액을 사용할 경우에 아세트산의 증기압이 높아서 고온에서 전해질이 증발하여 센서의 수명과 안정성을 감소시킬 수 있으므로, 이와 같은 전해질의 증발을 방지하기 위하여 실리카 분말과 같은 젤화 물질을 첨가하

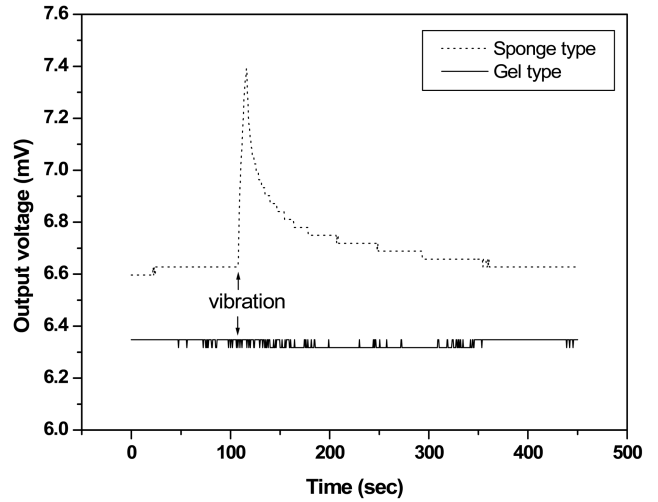


Fig. 11. Vibration effect on the sensor output signal in sponge-type electrolyte sensor and gel-type electrolyte sensor.

여 혼합용액 전해질을 젤화시켜 보았다. 그림 10은 전해질을 젤화시키지 않고 스펀지를 집어넣어 전해질의 유동과 증발을 방지한 경우의 온도에 따른 센서 출력신호 변화(a)와 젤화된 혼합용액 전해질을 사용한 경우의 온도에 따른 센서 출력신호 변화(b)를 보여주는데, 스펀지를 사용한 경우에는 40°C 이하에서 출력 값이 온도에 따라 지수적으로 증가하다가 40°C 이상에서 약간 벗어나지만, 젤화시킨 경우에는 50°C까지 온도에 따라 출력 값이 변함없이 지수적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한, 그림 11에서 보듯이 스펀지를 사용한 경우에는 진동을 주었을 때 센서 출력신호가 6.6 mV에서 7.4 mV로 급격히 변하면서 다시 6.6 mV로 회복되는데 200초 이상 걸렸지만, 전해질을 젤화시키면 전해질 용액의 유동성이 상대적으로 작아 음극과의 접촉이 안정함으로써 외부 진동에 대하여 센서 출력신호가 거의 영향을 받지 않았다.

4. 결 론

전기화학식(갈바닉식) 산소 가스센서의 전해질로서 수산화 칼륨이나 수산화 나트륨과 같은 알칼리 계열의 전해질을 사용하는 경우에는 3~6M 범위의 몰농도를 사용하는 것이 가장 적당하다. 그러나 PbO의 최대 용해도가 0.1~0.15 mole/L로서 상대적으로 작고, CO₂ 영향이 있다는 단점이 있다.

알칼리 계열의 전해질이 갖는 단점을 보완하기 위해서는 유기산 계열의 아세트산에 아세트산 염인 아세트산 칼륨을 혼합한 혼합용액을 센서의 전해질로 사용하는 것이 좋으며, 혼합 몰농도 범위는 아세트산 2~8M과 아세트산 칼륨 2~6M이 적당하다. 여기서, 아세트산의 몰농도가 2M보다 작으면 PbO 용해도가 너무 작고, 8M보다 크면 pH가 너무 낮아 음극에서 수소가 발생할 수 있으며, 아세트산 칼륨의 몰농도가 2M보다 작거나

6M보다 크면 전도도가 낮은 단점을 가지게 된다.

또한, 아세트산과 아세트산 염 혼합용액을 전해질로 사용하는 경우에 실리카 분말을 첨가하여 전해질을 젤화시키면, 전해질의 증발을 방지하여 고온에서 보다 안정한 출력신호를 얻을 수 있으며, 센서가 진동을 받을 때 센서 출력신호의 변화와 변화의 회복속도가 크게 되는 문제점도 보완할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 정보통신부 및 정보통신연구진흥원의 2007년도 대학 IT연구센터 지원사업의 연구결과로 수행되었음(ITA-2007-C1090-0701-0044).

REFERENCES

1. M. L. Hitchman, *Measurement of Dissolved Oxygen*, p. 61, Wiley-Interscience, New York, NY (1978).
2. P. R. Warburton, R. S. Sawtelle, A. Watson, and A. Q. Wang, *Sensors and Actuators. B* **72**, 197 (2001).
3. Y. Fujita, H. Kudo, and I. Tanigawa, *U. S. Patent*. 4,495,051, (1985).
4. H. Ogino and K. Asakura, *Talanta*. **42**, 305 (1995).
5. Y. J. Kim and I. S. Jeong, *Korean Patent*. 10-0394188, (2003).