

논문 98-7-5-04

연속 기체흐름계 및 일시 기체흐름계에서의 고체 전해질 CO₂ 가스센서의
열역학적 분석
최 순 돈

Thermodynamic Analysis of Solid Electrolyte CO₂ Sensor in
Continuous and Discontinuous Flow Systems

Soon-Don Choi

요 약

연속 기체흐름계에서 감지막으로 Na₂CO₃와 MCO₃ (M=Cs₂,K₂,Li₂,Ca)를 입힌 Na⁺ 이온 전해질 센서가 CO₂ 가스를 감지할 때 anode반응을 도출하였다. 흔히 사용되는 전기화학 센서에 대해 일반적으로 알려진 전체 전극반응인 MCO₃=MO+CO₂ 반응은 위의 Na⁺ 이온 전해질 센서에는 적합한 반응이 아니었다. 따라서 anode 반응은 전체cell 내의 ionic balance를 유지하기 위해 전해질과 감지막 계면에 이온교환반응을 첨가시킴으로써 도출할 수 있었으며 anode반응은 Na₂CO₃ 및 감지막의 금속(M'') 이온이 포함된 산화물이 참가하는 반응임을 알 수 있었다.

이와 같이 도출된 전극반응으로부터 구한 EMF와 일시 기체흐름계에서의 출력 EMF와의 차이를 아울러 검토하였다. 이러한 출력에서의 차이는 CO₂와 O₂의 분압과 분위기가스와 전극물질과의 비가역반응에 기인됨을 알았다.

Abstract

Anodic half-reaction in the Na⁺ ionic sensors using Na₂CO₃ and MCO₃(M=Cs₂,K₂,Li₂,Ca) as a sensitive membrane is derived in continuous flow system to explain CO₂ sensing characteristics. For various gas-sensitive membranes, a well known overall reaction, MCO₃ = MO + CO₂, cannot be applied for the EMF behaviors of these kinds of sensors. So, the anodic reaction is found to involve Na₂CO₃ and M''-containing oxide phases by employing the ion exchange reaction at the interface of solid electrolyte and the sensitive membrane to maintain ionic balance in the whole cell.

Based on the electrode reaction derived in flow system, differences of cell potentials between continuous and discontinuous flow systems were also discussed. These EMF differences were considerably caused by the partial pressures of oxygen and CO₂ as well as irreversible chemical reactions between electrode materials and CO₂ atmosphere.

1. 서론

영남대학교 금속공학과 (Dept. of Metallurgical
Eng., Yeungnam Univ.)
<접수일자 : 1998년 8월 3일>

CO₂ 가스는 주로 화석연료의 연소로부터 발생되며 지구온난화의 주 요인으로 되고 있다. 이러한 지구 환경에 있어서의 greenhouse 효과를 방지하기 위해 세계

각국의 CO₂ 배출량을 규제하려는 움직임이 일고 있다. 따라서 내연기관의 연소시 최적의 연소조건을 설정함과 아울러 쾌적한 실내환경 구축을 위해 배출구 및 실내 등의 CO₂ 함량을 측정할 필요가 있다.

CO₂ 함량을 측정하기 위하여 NDIR 기기, 반도체 센서, capacitor, 전해질 센서 등이 사용되고 있다. 이들 중 측정이 간편하고 자료의 재현성이 뛰어나며 소형으로 제작이 가능하여 운반이 간편한 센서는 전기화학 방법을 이용한 전해질 센서이다. 전해질에는 고체 전해질과 액체 전해질이 있으나 고온에서 배출되는 CO₂ 함량을 측정하기 위해서는 고체 전해질이 많이 이용된다. 이 고체 전해질 센서중 Na⁺이온전해질을 사용한 Na⁺이온 전도체 센서는 최근 가장 유망한 CO₂센서로 알려져 있다. 이러한 고체 전해질 센서는 전극위치, 감지막 종류 및 기공도, 측정온도, 분위기가스 내 CO₂ 이외 다른 기체성분의 종류 및 함량에 따라 그 감지기구가 달라진다. 최근 Jacob 등^[1]에 의하면 Na⁺ 이외의 금속이온을 가지는 탄산화물을 감지막으로 하는 hetero-ion junction 전해질 센서의 전극반응은 현재까지 규명된 바가 없다고 하였으며 그 이후에도 이러한 종류의 센서에 대한 전극반응이 밝혀지지 않고 있다.

한편, CO₂ 함량을 측정하는 위치로는 CO₂가 배출되는 배출구와 배출시의 환경과는 다른 실내 등이 있다. 배출구에서의 측정은 연속 기체흐름계에서의 측정 방법이며 실내에서의 측정은 일시 기체흐름계에서의 측정방법이다. 실험실에서 측정된 CO₂ 가스 감지특성은 모두 연속 기체흐름계에서 측정된 것이다. 연속 기체흐름계의 특징은 화석연료의 연소정도에 따라 기체 흐름계 내의 기체조성이 크게 달라진다. 또한 연소의 조건은 일반적으로 시간에 따라 동일하므로 정상상태(steady state)로 볼 수 있다. 반면에 일시 기체흐름계에서는 초기 기체조성이 제한된 양만 실내에 공급되므로 시간에 따라 그 조성이 달라진다. 따라서 기체흐름의 종류에 따라 초기에 같은 함량의 CO₂가 전해질 센서와 접촉하더라도 평형 후 다른 감지 특성을 보일 것으로 기대된다.

본 연구에서는 Na⁺ 이온 전도체를 이용한 고체 전해질 센서에 대하여 (1)연속 기체흐름계에서의 hetero-ion junction형의 감지막을 입힌 경우의 전극반응을 규명하고, (2)일시 기체흐름계에서의 감지특성 차이를 검토하고자 한다.

2. 열역학 분석

2-1. 열역학 자료의 선택 및 수식화

고체 전해질 센서의 전극반응을 규명하기 위하여 반응에 참가하는 물질들에 대하여 정확한 열역학 자료를 선택할 필요가 있다. 현재까지 가장 많이 열역학 실험 자료를 수집하여 분석한 자료는 Barin^[2]의 "Thermochemical Data of Pure Substances"로서 본 연구에서는 이 자료를 대부분 참고하였다. 그러나 주어진 온도에서의 열역학 자료가 미흡할 경우는 JANAF 자료^[3]를 보충 사용하였다. 사용된 열역학 함수는 표준 생성자유에너지, ΔG_f⁰와 표준 생성 엔탈피, ΔH_f⁰, 이다.

이와 같은 열역학 자료를 임의의 온도 T에서 사용하기 위하여 수식화하였다. 사용된 표현식은 다음과 같다.

$$\Delta G_f^0 = A + BT \ln(T) + CT, \text{ joules/mole} \quad (1)$$

표준 생성자유에너지 값과 표준 생성 엔탈피 값을 동시에 최적화하기 위하여 flag code method^[4]를 사용하였다. 이 방법은 두 종류 이상의 열역학 자료를 동시에 최적화 하는 방법으로 주프로그램은 비선형 회귀분석 프로그램이며, 표현식이 포함된 부프로그램의 주요 부분은 다음과 같다.

$$\text{FUNC} = F1*[A-BT] - F2*[-B(1.0+\ln(T))-C]T - \text{EXPDATA}$$

오른쪽 첫 번째 괄호 항은 식(1)에서 유도한 ΔH_f⁰ 표현식이며, 두 번째 괄호 항은 표준 생성엔트로피, ΔS_f⁰, 표현식이다. 엔탈피 자료를 최적화할 때는 F1=1.0, F2=0.0으로 지정하고, 자유에너지 자료를 최적화할 때는 F1=1.0, F2=1.0으로 지정하여 ΔG_f⁰ 표현식을 계산하고 실험자료와 비교하여 그 차이가 최소인 상수 A, B, C를 결정한다. 최적화된 수식화 결과를 Table 1에 수록하였으며 이때 표준압력은 1 bar이다.

기타 사용된 열역학 상수로 Faraday 상수, F,는 96484.56 C/mole, 기체상수, R,는 8.31441 joules/mole-K를 사용하였다.

표 1. 표준 생성자유에너지 표현식

Table 1. Analytical expression for standard Gibbs free energy of formation

$$\Delta G_f^\circ = A + BT \ln(T) + CT, \text{ joules/mole}$$

sub-stance	A	B	C	T range
CO ₂	-392803	1.84007	-15.7078	298-1500
Na ₂ O	-423450	-5.16380	178.3690	298-1023.35
Na ₂ O ₂	-523769	-18.88760	356.6160	298- 948
NaO ₂	-267298	-16.94990	259.7820	298- 825
Na ₂ CO ₃	-1144540	-27.32620	479.690	298-1100
Li ₂ O	-600951	3.90401	107.197	298-1200
Li ₂ O ₂	-634974	1.26813	207.065	298-1000
Li ₂ CO ₃	-1224050	-12.39020	377.752	298- 993
K ₂ O	-366229	-4.16284	170.525	298-1013
K ₂ O ₂	-507708	-25.24600	406.413	298-1000
K ₂ CO ₃	-292163	-21.32840	295.065	298- 782
KO ₂	-1161420	-21.79200	450.332	298-1000
K ₂ CO ₃	-347727	1.98818	122.591	298- 763
Cs ₂ O	-526874	-16.07700	364.270	298- 700
Cs ₂ O ₂	-294099	-21.49920	298.139	298- 830
Cs ₂ CO ₃	-1156890	-20.72380	431.775	298- 900
CsO ₂	-634953	-1.35758	113.310	298-1100
Cs ₂ CO ₃	-654523	0.00000	168.071	298- 400
CaO	-1210510	-12.31830	344.380	298-1100
CaO ₂				
CaCO ₃				

2-2. 연속 기체흐름계에서의 전극반응의 도출

일반적으로 알려질 고체 전해질 센서의 감지 특성에 관한 연구는 전부 연속 기체흐름계에서 측정된 것이다. 전극반응 도출을 위해 사용된 실험자료는 Na⁺이온 전도체 센서로 CO₂의 감지특성을 구한 것으로 이중 NASICON 전해질인 경우는 기준되는 전극반응의 열역학 자료가 잘 알려져 있지 않거나 발표된 자료간에 상당한 불일치를 보이는 반면, β-alumina 전해질은 기준되는 전극반응^[5]이 잘 알려져 있다. 그러나 측정된 자료는 NASICON 전해질 센서가 훨씬 많으므로 이를 참고하여 β-alumina 전해질 센서의 전극반응을 도출하고자 한다. Maruyama 등^[6-12]에 의하면 위의 두 전해질은 동일한 Na₂O-복합무기물계 전해질로서 CO₂가스에 대한 감지특성이 비슷하며 다만 감지 가능한 온도범위가 NASICON 전해질 센서가 더 낮다고 발표하였다. 따라서 β-alumina 전해질 센서에서의 전극반응은

NASICON 전해질 센서에서도 유사하게 적용 가능하리라 예상된다.

CO₂ 가스센서의 특징은, 표면에 금속전극을 부착하는 활동도 측정용 전기화학cell과는 달리, 금속전극과 CO₂와의 반응을 최소화하기 위하여 전극을 감지막과 전해질 사이에 부착한다. 감지막으로는 Na₂CO₃가 주로 사용되나 습기나 CO₂ 이외의 가스의 간섭을 줄이기 위하여 Na₂CO₃ 이외의 여러 탄산화물이나 그 혼합물을 사용하고 있다.

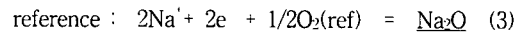
Ogata 등^[13]은 Na₂O-11Al₂O₃ 고체 전해질 센서를 사용하여 500°C에서 CO₂의 감지특성을 조사하였다.

air, Ag / β-alumina / Ag, MCO₃/ CO₂+O₂

$$(M= \text{Na}_2, \text{Cs}_2, \text{K}_2, \text{Li}_2, \text{Ca}) \quad (2)$$

감지막은 각종의 탄산화물을 slurry로 만들어 감지 전극상에 입힌 후 150°C로 건조시킨 것을 사용하였다. 그러나 기준되는 전극부는 전극물질로 Ag paste만을 입히고 alumina로 shielding하여 외부의 가스분위기와 차단시켰다. CO₂ 분위기내의 산소 분압은 항상 $0.2 \times 10^5 \text{ pa}$ 로 유지하였다.

일반적으로 CO₂ 감지 전극측은 산화반응(anode)이 일어나고 기준되는 전극측은 환원반응(cathode)이 일어나므로 이 Na⁺이온 전해질 센서에 대하여 공기에 노출된 cathode반응은 다음과 같다.



(in Na⁺ ion conductor)

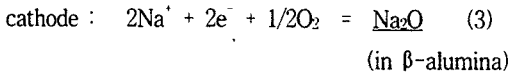
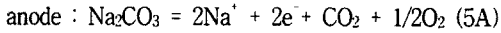
여기서 Na₂O의 밑줄은 Na⁺이온 고체 전해질에 Na₂O가 고용되어 있음을 뜻한다. 따라서 anode 반쪽 전극반응을 알기 위해서는 고용된 Na₂O의 활동도인 $a_{\text{Na}_2\text{O}}$ 를 알아야 한다. Rog 등^[5]은 전극반응에 가스상이 포함되지 않고 유일한 반응만 일어나도록 다음과 같은 전해질cell을 구성하여 Na₂O-11Al₂O₃내의 Na₂O의 활동도를 측정하였다.



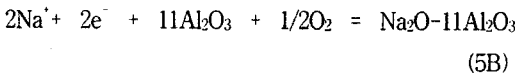
측정된 Na₂O의 활동도는 다음과 같이 표시되며 Elrefaie 등^[14]과 Fray 등^[15]의 결과와 잘 일치하였다.

$$\log a_{Na_2O} = -15820/T + 3.12 \quad (4)$$

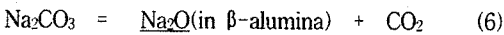
우선 가장 전극반응의 도출이 쉬운 Na₂CO₃ 감지막의 경우 일반적으로 잘 알려진 다음과 같은 anode 및 cathode 전극반응을 사용하였으며 이로부터 구한 계산치를 실험치와 비교하였다.



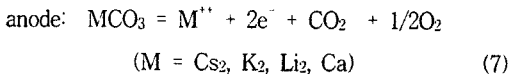
혹은



alumina로 분위기와 차단된 위의 두가지 cathode반응 중 식(3)은 전해질의 표면과 외부와 차단된 공기중의 산소와의 평형 반응식이며, 식(5B)는 alumina와 전해질과의 계면에서의 평형 반응을 가정한 것이다. 위 두가지 cathode반응 중 식(5A)와 표준 전극반응인 식(3)을 합한 전체반응에 대한 EMF 값은 CO₂ 함량이 1000ppm일 때 0.4896 volts이며 실험치인 0.4897 volts와 아주 잘 일치하였다. 따라서 전체 전극반응은 다음과 같고 cathode반응은 식(3)임이 확인되었다.



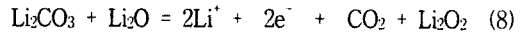
Na₂CO₃ 이외의 감지막에 대해서는 Ogata 등^[13]에 의해 제안된 식(5A)와 동일한 형태의 반응을 우선 고려하여 보았다.



그러나 Table 2에서 보는 바와 같이 식(7)로부터의 구한 계산치는 실험치와 전혀 다른 EMF 값을 보이고 있다.

Na₂CO₃ 감지막은 전해질과 공통이온인 Na' 이온을 가지고 있는 반면, 다른 종류의 감지막 즉, Cs₂CO₃, K₂CO₃, Li₂CO₃, CaCO₃ 등을 사용한 hetero-ion junction cell인 경우는 전해질 내부의 전도이온과 감지

막 내에 반응하는 이온이 서로 다른 종류의 이온이므로 전극반응이 식(5A)와는 다를 것으로 예상된다. 최근 Yao 등^[10-11]은 NASICON 전해질에 감지막으로 Li₂CO₃ 혹은 BaCO₃-Li₂CO₃를 사용하였을 때 350°C 이상의 온도에서 CO₂ 감지 특성이 산소 분압에 무관하다는 사실을 밝혔으며 Lang 등^[15]에 실험에서도 확인되었다. Yao 등^[10-11]은 이러한 산소 분압의 의존성에 대해 다음과 같은 anode반응을 제시하였다.



그러나 식(8)을 사용하여 구한 EMF 값은 그들의 실험치와는 전혀 다른 수치를 보였다.

표 2. 1000 ppm CO₂ 일 때

MCO₃ = M⁺⁺ + 2e⁻ + CO₂ + 1/2O₂ anode 반응의 측정치와 계산치

Table 2. The calculated and measured EMF values for the anode reaction: MCO₃ = M⁺⁺ + 2e⁻ + CO₂(1000ppm)+1/2O₂

MCO ₃	calculated, volts	measured, volts
Cs ₂ CO ₃	-2.5125	-2.3673
K ₂ CO ₃	-2.4901	-2.3923
Li ₂ CO ₃	-2.8549	-2.5863
CaCO ₃	-2.9165	-2.6103

실제로 식(7)과 식(8)은 Kleitz 등^[16]이 지적한 바와 같이 전체 전극반응을 고려할 때 ionic balance 법칙에 어긋난다. 즉, cathode반응에서는 Na' 이온이 반응에 포함된 반면 anode반응은 M⁺⁺ 이온이 포함되므로 ionic balance를 유지하기 위하여 Fig. 1에서 보여지는 바와 같이 전해질과 감지막의 계면에 있는 anode전극 상에 이온교환반응(ion-exchange reaction)이 추가로 포함되어야 한다.

ion-exchange reaction:



여기서 Na₂R은 반응물들, MR은 생성물들을 뜻한다. 식(3)과 식(7) 및 (9)를 결합하면 전체 전극반응은 식

두 사용한다. SnO₂의 경우 일시 기체흐름계에서는 표면에 흡착된 산소원자와 분위기중 환원가스와의 반응 즉 $(m+2n)O_{ad} + H_{2m}C_n = mH_2O + nCO_2$ 반응이 극히 적은 정도로 일어나므로 정상상태(steady state)에 도달하기 쉬우며 이 상태에 이르고 난 후라도 초기의 측정가스의 농도와는 큰 차이를 보이지 않아 연속흐름계에서 측정한 감지특성과 같은 결과를 얻는다.

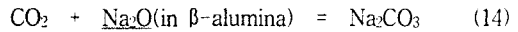
반면, 고체 전해질 센서의 감지특성은 반도체 센서와 감지기구가 달라 연속 기체흐름계 및 일시 기체흐름계에서 측정된 감지특성은 서로 다를 것으로 예상된다. CO₂ 고체 전해질 센서에 대한 감지특성에 관한 실험자료는 전부 연속 기체흐름계에서 측정한 것이다. 그러나 실제 측정시에는 이와 다른 상황을 보인다. 배출구에서 일정한 화학연소공정을 거쳐 배출된 분위기 가스와 자동차 배기가스나 폐적환경 구축을 위한 측정기 주위의 분위기 가스는 전혀 다른 환경에 있게 된다. 일반적으로 이러한 차이를 Table 4^[19]에 열거하였다.

표 4. 연속 기체흐름계와 일시 기체흐름계의 환경차이
Table 4. Difference of environments between continuous and discontinuous flow systems

variables	continuous system	discontinuous system
detection location	stack flue	inside building
chemical state upon measurement	steady state depend on O ₂ and CO ₂	at equilibrium depend on O ₂ and CO ₂
sensing characteristics	partial pressure extremely large	partial pressure very small
overpotential		

2-3-1. 비가역 반응의 영향

연속 기체흐름계에서는 감지막에서 전극반응 이외 비가역반응에 의하여 소모된 화학성분이 즉각 다시 공급되지만 일시 기체흐름계에서는 초기의 분위기 가스 성분이 그 이후 공급이 안되므로 평형상태의 가스성분 함량은 초기의 가스함량과 상당한 차이를 보일 수 있다. 예로서, 감지막으로 Na₂CO₃ 이외의 탄산화물을 사용할 때 식(13A)에서 식(13D)에서 보는 바와 같이 먼저 감지 전극부에 Na₂CO₃가 생성되어야 한다.



연속 기체흐름계에서는 초기 CO₂ 함량이 식(14)에 의하여 일부 소모되더라도 그 후 즉각 공급되지만 일시 기체흐름계에서는 그렇지 못하므로 식(14)의 반응이 진행되는 정도에 따라 초기 CO₂ 농도가 줄어든다.

이 경우 주입된 측정가스의 부피가 아주 크고 식(14)과 같은 반응이 어느 정도에서 멈추면 일시 기체흐름계에서도 초기 CO₂ 농도와 평형도달 후의 CO₂ 농도와 차이는 크지 않지만 주입가스의 양이 작은 경우는 초기 농도와 측정시 농도가 상당한 차를 보일 수 있다. 1 liter 내에 1000 ppm CO₂ 주입시 전해질 표면에 0.1 mg의 Na₂CO₃가 생성되면 mass balance에 의해 최종적으로 940 ppm정도가 측정되는 셈이 된다.

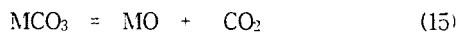
2-3-2. CO₂ 및 산소 분압의 영향

식(10)에 의하면 측정전극측의 감지특성은 산소와 CO₂의 분압에 의존하고 이러한 의존성때문에 총압력의 차이로 인한 감지특성이 다를 수 있다. 이 효과는 총압력, P*에 -3/2승에 의존한다.

$$\text{Dependence of total pressure } \propto (P^*)^{-3/2}$$

그러나 일반적으로 연속 기체흐름계에서의 압력이 고속흐름인 경우 0.95기압까지 내려가므로 500°C에서 출력 EMF로 환산하면 1.7mV밖에 차이가 발생하지 아니하므로 전체압력의 변화는 무시할 수 있다.

CO₂ 분압은 센서의 감지특성 그 자체에 해당하지만 모든 범위에 걸쳐 측정이 가능한 것은 아니다. 즉, 센서로서 작동 가능한 최소 CO₂농도 범위가 있다. 다음의 탄산화물 분해에 의해 결정되는 CO₂ 평형압력이 측정 가능한 최소 분압이 된다. 즉 감지막으로 사용되는 탄산화물 MCO₃가 낮은 CO₂ 분압으로 인해 산화물로 분해되는 MCO₃=MO+CO₂ 반응으로부터 주어진 온도에서 평형 CO₂ 분압을 구하면 이 분압은 센서의 측정 가능한 최소 CO₂ 분압이 된다. Table 5에 500°C에서 측정 가능한 최소 CO₂ 분압을 계산하였다.

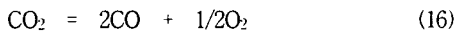


산소 분압의 영향은 분압의 변화에 의한 감지기구의

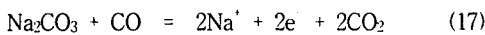
변화와 산소와 분위기 가스와의 화학반응에 의한 감지 특성의 변화로 구분된다. 산소 분압에 따라 감지기구는 Na⁺ 이온 전도체 센서의 경우 350°C 이상에서는 산소 분압에 무관하지만 저온에서는 2-electron 반응기구에 따른다. 그러나 고온에서도 낮은 산소 분압에서는 4-electron 반응기구를 따를 가능성이 많다. CO₂와 산소와의 반응에 의한 감지특성의 변화는 산소 분압이 낮을 때 다음 반응으로 야기될 수 있다.

표 5. 측정 가능한 CO₂의 최소 분압
Table 5. Minimum partial pressure of CO₂ for measurements of sensing characteristics

reaction	minimum CO ₂ partial pressure
Na ₂ CO ₃ = Na ₂ O + CO ₂	1.10 x 10 ⁻¹⁴
Li ₂ CO ₃ = Li ₂ O + CO ₂	1.24 x 10 ⁻⁷
K ₂ CO ₃ = K ₂ O + CO ₂	3.07 x 10 ⁻¹⁹
Cs ₂ O ₃ = Cs ₂ O + CO ₂	2.05 x 10 ⁻²⁰
CaCO ₃ = CaO + CO ₂	1.25 x 10 ⁻⁴



산소 분압이 클 때는 CO₂의 분해가 극히 작지만 산소 분압이 작을수록 CO로의 분해가 크다. Maruyama 등^[17, 18]에 의하면 Na₂CO₃를 감지막으로 사용했을 때 산소 분압이나 CO₂ 압력이 낮으면 CO가 생성되어 다음과 같이 전극반응에 이 CO가 관여한다고 하였다.



3. 결론

Na⁺ 이온 전도체를 사용한 CO₂ 가스센서에 감지막으로 여러 종류의 탄산화물을 입혔을 때 연속 기체흐름계에서 전극반응을 도출하였다. 아울러 분위기 가스의 일시 기체흐름계에서의 감지특성 변화도 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 감지막으로 Na₂CO₃ 투과성막인 경우 전극반응은 Na⁺ 이온당 O₂가 0.5mole 반응하는 반면 Na₂CO₃

이외의 hetero-ion junction cell인 경우 Na₂CO₃와 그 탄산화물의 금속이온을 포함하는 산화물이 반응에 참가하는 전극반응이었다.

(2) 연속 기체흐름계와 일시 기체흐름계의 감지 특성차이는 감지막과 CO₂와의 비가역 화학반응, CO₂ 분압 및 산소 분압 등에 의해 크게 달라질 수 있다.

후기

이 논문은 1997년도 한국학술진흥재단의 대학교수 해외파견 연구지원에 의하여 연구되었음

참고문헌

- [1] K. T. Jacob and T. Mathews, "Application of Solid Electrolytes in Galvanic Sensors" in High Conductivity Solid Ionic Conductors, Recent Trends and Applications, ed. by T. Takahashi, World Scientific, pp513-563, 1985
- [2] I. Barin, "Thermochemical Data of Pure Substances", Parts I and II, VCH, 1993
- [3] C.A. Davis Jr., Downey Jr., D. J. Frulip, R. A. McDonald and A. N. Syverud, JANAF Thermochemical Tables Parts I & II, Am. Chemical Soc. and Am. Inst. of Physics for NBS, 1986
- [4] Soon-Don Choi, Ph. D. Thesis, U. of Michigan, 1985
- [5] G. Rog, S. Kozinski and A. Kozlowska-Rog, Electrochimica Acta, v28(1), pp43-45, 1983
- [6] Y. Saito, T. Maruyama and S. Sasaki, Report of the Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Inst. of Technology, no9, pp17-26, 1984
- [7] T. Maruyama, S. Sasaki and Y. Saito, Solid State Ionics, 23, pp107-112, 1987
- [8] K. Watanabe, T. Sasaki, T. Ono and T. Maruyama, Digest Technical Paper, Transducer'91, pp1002-1005, 1991
- [9] N. Yamazoe, S. Hosohara, T. Fukuda, K. Isono and N. Miura, Sensors and Actuators B, 34B, pp361-366, 1996

- [10] S. Yao, Y. Shimizu, N. Miura and N. Yamazoe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, pp 31, L197-L199, 1992
- [11] S. Yao, Y. Shimizu, N. Miura and N. Yamazoe, *Appl. Phys.*, 57, pp 25-29, 1993
- [12] T. Lang, H-D. Wiemhofer and W. Gopel, *Sensors and Actuators B*, 34, pp383-387, 1996
- [13] T. Ogata, S. Fujitsu, M. Miyayama, K. Koumoto, and H. Yanagida, *J. Materials Science Letters*, 5, pp285-286, 1986
- [14] F. A. Elrefaie and W. W. Smeltzer, *J. Electrochem. Soc.*, 128(7), pp 1443-1447, 1981
- [15] D. J. Fray, *Metall. Trans. B*, 8B(May), pp153-156, 1997
- [16] M. Kleitz, E. Siebert, P. Fabry, and J. Fouletier, *Solid State Electrochemical Sensors*, Sensors, vol 2, ed. by W. Gopel, J. Hesse and J. N. Zemel, 1989
- [17] T. Maruyama, X-Y. Ye and Y. Saito, *Solid State Ionics*, 23, pp113-117, 1987
- [18] Y. Saito and T. Maruyama, *Solid State Ionics*, 23-30, pp1644-1647, 1988
- [19] C. M. Mari and G. B. Barbi, *Chemical Sensor Technology* vol. 4, ed. by S. Yamauchi N. Yamazoe, Elsevier, pp99-110 (1992)

 著 者 紹 介

최 순 돈

「센서학회지 제4권 제1호」 논문 95-4-1-06, p42 참조.
 현재 영남대학교 재료금속공학부 교수