

전류검출형 가스센서의 기술



김귀열

(한국기술교육대학교 정보기술공학부 교수)

1. 서론

인류는 최근 300년사이 혁신적인 발전을 수행하여 왔다. 다양한 기술이 발달하고, 인류의 생활은 확실히 풍족하게 되었다. 인류의 생활이 풍족하게 되는 만큼, 그와 더불어 자연 환경파괴도 서서히 표면화하고, 또한 인간의 생활을 위협하게 되었다.

인류가 자연환경파괴에 관심과 대책을 강조하기 시작한 것은 최근의 일이며, 지구환경문제중에서도 가장 강조되는 것은 지구온난화의 문제이다.

대기환경이나 작업환경을 쾌적하고, 양호하게 보전·관리하기 위해서는 환경오염의 원인으로 되는 유독가스나 악취성분의 농도를 정확하게 파악할 필요가 있다.

그 때문에 저렴하고 소형인 가스센서의 역할이 최근 높아지고 있으며, 종래의 한계를 뛰어 넘는 고성능 소자의 개발이 바람직하다.

가스센서는 혼합기체중으로 부터 검출종류로 되는 가스를 선택적으로 검지하고, 기전력이나 저항치 혹은 흡광도 등 형태의 신호로서 검출량을 출력하는 장치이다. 이 센서는 표시기록장치, 경보장치나 제어장치에 연동하는 형태로서 여러종류의 기기와 조합시켜 실용화되고 있다. 가스센서는 검출방식에 따라 크게 나누어 화학센서와 물리센서가

있다.

물리센서는 피검가스 분자의 분자량이나 분자진동등의 물리적 성질을 취하는 방식이며, 정도는 높지만 규모가 크고, 고가의 장치이다. 반면 화학센서는 기체성분의 센서재료로의 흡착 또는 센서재료와의 반응이며, 화학적인 상호작용을 이용하고, 센서소자가 대단히 소형이며, 저렴하지만 물리센서에 비하여 선택성, 감도, 안정성등의 점에서 열등하다.

이러한 화학센서의 결점을 개선하기 위하여 가스선택성, 감도 및 다양한 재료의 탐색등 활발한 연구가 진행되고 있다. 고체전해질을 사용한 가스센서는 기전력검출식과 전류검출식으로 나누어진다.

NASICON은 높은 sodium ion 도전성을 지니고 있으므로 고체전해질 센서로의 응용예가 다수 보고되고 있다. NASICON의 합성법에 대하여는 Goodenough들의 보고 이래 다양한 방법으로 진행되고 있다.

지금까지 고체전해질을 사용한 소형의 전류검출식 NOx센서에 대한 보고가 있지만, 보다 검출정도를 높일 수 있는 전류검출형 센서에 대한 보고는 적다.

따라서 본 보고에서는 고체전해질로서 NASICON을 사용하여, 고감도이며 높은 정도를 갖는 전류검출형 센서에 관련된 내용을 분석하고자 한다.

2. 고체전해질

고체전해질은 고체이기 때문에 액체의 전해질용액과 같이, 수율이 1에 가까운 범위에서 이온이 캐리어로 되고 도전성을 표시하는 물질이다. 통상 고분자나 유리등은 그재료가 형을 유지하는 범위에서 고온으로 되면 이온도전성을 표시하지만, 고체전해질로서 정의되는 물질은 그융점보다도 현저히 낮은 온도에 있어서, 식염수등의 전해질용액과 같은 정도의 높은 이온도전성을 표시하는 물질이다.

이 고체전해질 발견의 역사는 1921년에 C.Tubandt들이 AgI가 149°C에서, β에서 α로 전이하면, 그 용융액과 거의 같은 정도의 큰 Ag⁺전도성을 표시하는 것을 발견하였다.

1934년에는 Strock 이 X선 결정학의 입장에서 그메카니즘을 명확히 했다. 또 격자결합 혹은 격자간 이온이라고 하는 재료중의 결합구조의 개념은, 1923년에는 Joffe에 의하여 제안되고 있다.

이것은 Frenkel, shottky, 그래서 고체전해질로서 현재 더욱 유명한 YSZ(이트리아안정화지르코니아)의 산소이온도전성은 Wagner들에 의하여 보고되어, 열역학적인 입장에서 이온전도이론이 1940년에 완성되었다. 더욱 1961년에 수용액과 같은 정도의 이온도전성을 갖는 Ag₃SI이 발견되었다. 1966년-1967년에 걸쳐 Bradly 혹은 Owens에 의하여, 더욱 높은 이온도전성을 표시하는 RbAg₄I₅가 합성되었다.

또 1967년에는 β-alumina가, Goodenough들이 1976년에 Na⁺초이온 도전체로서 유명한 NASICON을 개발하였다.

고체전해질은 전기전도에 관여하는 이온종류, 결정구조, 혹은 이온전도기구에 따라 분류된다. 그림 1는 대표적인 고체전해질의 이온도전성의 온도의존성을 표시하였다.

고체전해질의 도전율σ와 온도의 관계는 일반적으로

$$\sigma = \sigma_0 / T \exp(-E_a / RT)$$

에 따라 주어지지만, 예를들면 KCl등의 쇼트키결합형 전도기구를 갖는(공격자점만의 결합)것은 AgCl이나 β(저온상)-AgI 등의 프렌켈결합형의 것(공격자점과 격자간원자의 대비 결합)에 비하여 활성화에너지(E_a)가 큰 도전율도 작다. 이상의 2가지 대하여 도전율이 크고, E_a작은 것이 β-alumina, NASICON 와 α-AgI등이 있으며, 이와 같은 특성을 표시하는 물질을 일반적으로 fast ionic conductor라고 부르고 있다.

이들의 결정중에서는 도전종류인 카치온이 실제로 점유하고 있는 위치보다는 많은 등가 site 가 존재하기 때문에, 이것을 매개로서 이온이 이동하는 것으로 된다.

초이온도전체는 높은 이온도전성과 저활성화에너지 갖는 물질이다. 이온이 이동할 때, 전도의 활성화에너지 E_a(σ)는 카치온과 아니온의 정전상호작용에 의한 항 ΔE_b와 이온의

이동에 수반하는 탄성변형에너지항 ΔE_s에 의하여

$$E_a = \Delta E_b + \Delta E_s$$

로 표시된다.

ΔE_s는 이온이 이동하기 위하여는 그이온이 통과가능한 간격이 필요하며, 충분히 큰 간격이 되면, 경로를 얻기 위한 격자를 넓은 간격을 만들 필요가 있으며, 그것을 위한 에너지이다. 따라서 이식은 캐리어인 카치온이 어느장소에서 이동하기 위하여는 아니온과의 상호작용에서 우위에 있고, 캐리어자신을 위한 경로로 되는 간격을 만들 필요가 있다.

따라서 캐리어인 카치온을 위한 간격이 결정중에 존재하면 활성화에너지를 저하시킬수가 있다. 따라서 이와같은 터널이 존재하는 구조를 갖는 고체전해질(초이온도전체)는 이것에 속한다.

이온전도 경로가 평탄한 전위형상을 갖고 이동카치온이 많은 점유가능한 site에 불규칙적으로 분포하고 있는 것이 중요하다고 생각된다.

이형태의 예는 NASICON 이나 LISICON, β-alumina 등이 있다.

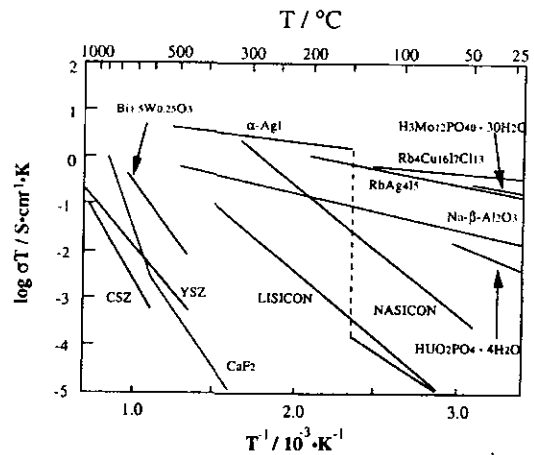
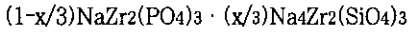


그림 1. 대표적인 고체전해질에서 도전율의 온도의존성.

3. NASICON

일반적으로 축합산염은 PO₄ SiO₄사면체를 시작으로, 여러 종류 원자의 다면체에 의하여 결정내에 다양한 크기의 간격을 갖는 결정구조를 취한다. 그망목구조중에서 이온을 포함하여, 그이온이 비국재화하는 상황이 얻어지면 높은 이온도전성재료를 얻어진다.

이와 같은 관점으로부터, 1976년에 Goodenough들이 촉합 산소산 이온을 만드는 골격구조의 상세한 검토로부터 인산염 제화합물에 주목하고, Na⁺ 이온초전도체인 NASICON(Na⁺ super ionic conductor)의 합성에 성공했다. NASICON의 조성은 일반적으로 Na_{1+x}Zr₂Si₆P_{3-x}O₁₂ (0<x<3)로 표시되어, NaZr₂(PO₄)₃와 Na₄Zr₂(SiO₄)₃의 고용체,



로 된다. 이 NASICON의 도전율은 x=2부근에서 가장 높은 이온전도성을 얻는다.

J.B.Boilot들의 측정에 의한 각조성에서 도전율의 온도의존성을 그림 2에, 또 300℃에서 도전율의 조성의존성을 그림 3에 표시한다.

이 NASICON의 이온도전기구는 터널구조형기구이며, 3차원망목구조중에 존재하는 도전경로에 의하여 높은 도전성을 표시한다. 이도전경로를 모식적으로 표시한 것이 그림 4이다. 그구조는 고온에서는 능면체정이며, 그림중에 표시한 것처럼 ZrO₆의 팔면체와 PO₄나 SiO₄의 사면체가 정점을 공유하는 것에 의하여 구성된 골격과 그사이의 2종류 격자간위치(Na₁, Na₂)를 갖는다.

저온에서는 변형된 단사정계로 상전이하고, Na₂ site가 2종류로 분류된다(3Na_{2h} → Na_{2m} + 2Na_{3m}). 조성이 x=0.3에서는 Na₁ site은 거의 완전히 점유되고 있으며, x의 증가에 따라서 점유율이 높게 된다. 능면체구조(고온)에서는 Na₁→Na₂이 확산의 경로이며, 단사정에서는 Na₁→Na₂로 추정되고 이다.

일반적으로 NASICON의 제조공정은 합성원료로서 Na₃PO₄와 ZrSiO₄를 사용하며, Na₃PO₄와 ZrSiO₄을 몰비 1:2로서 혼합한 후, 용매로서 에탄올을 사용하여 지르코니아 불로서 24시간 혼합분쇄를 한다. 건조후, 혼합분말을 1.125℃에서 11시간 가소한 후, 가소 후의 분말을 200mesh이하로 분쇄하며, 이분말을 disk성형기로서 성형하여 실험용 시편으로 제작한다.

그리고 센서소자의 제작은 그림1와 같이 NASICON disk에 금페이스트를 사용하여 검지극, 대극 및 참조극을 연결하여 건조기에서 건조한 후, 센서소자로서 사용한다.

센서특성의 측정은 센서소자를 소자출다에 취부하여, 전기로중의 석영유리관중에 장착한다. 가스의 유량제어는 유량계를 사용하며, 검지극의 전위는 potentiostat(Hokuto Denko, HA-301)를 사용하여 참조극에 대하여 일정하게 제어하고, 이 상태에서 검지극과 대극과의 사이에 흐르는 전류치를 electrometer(TR8652)로서 센서신호로 측정한다. 그리고 가스센서의 감도는 검지가스중과 공기중에서의 전류치의 차로서 표시한다.

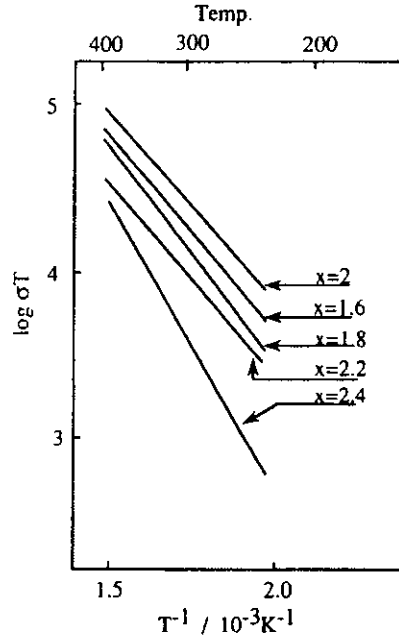


그림 2. Na_{1+x}Zr₂Si₆P_{3-x}O₁₂에서 도전율의 온도의존성.

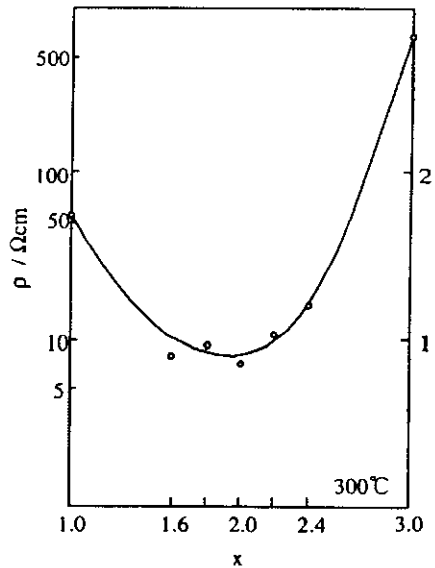


그림 3. 300℃에서 Na_{1+x}Zr₂Si₆P_{3-x}O₁₂ 비저항의 조성의존성.

4. 기전력검출형 가스센서

기전력검출식 가스센서는 고체전해질을 사용한 가스농담전지에 있어서 2가지의 전해질/전극계면에서 피검가스농도의

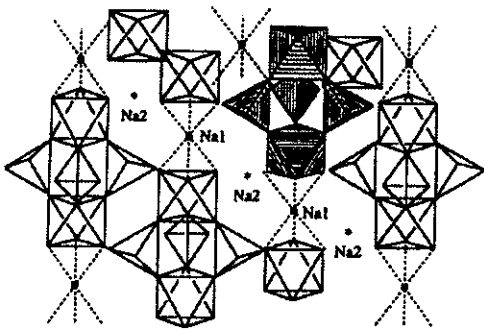


그림 4. NASICON의 결정구조.

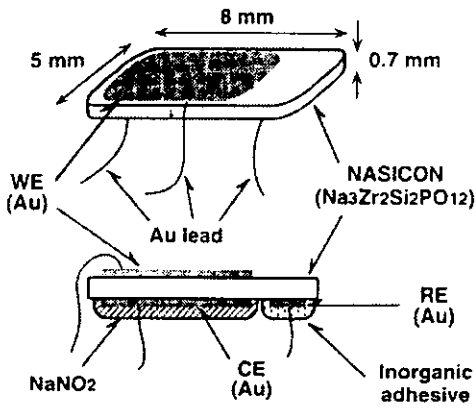


그림 5. 센서소자.

차이가 도전이온의 화학 전위차로 되어, 결국 전지기전력으로 되는 원리에 기초하고 있다.

따라서 한편의 계면 가스분압은 고정(기준)으로하고 기전력으로부터 다른방면으로 가스분압을 알 수가 있다. 기전력은 Nernst의 식에 따르며, 일반적으로 가스농도의 대수에 비례하므로 넓은 농도범위에서 가스검출에 적용되고 있다.

고체전해질을 사용하는 기전력형센서는 도전이온종류와 피검가스종류가 같은 센서, 도전이온종류와 피검가스종류가 다른 센서 그리고 고체전해질과 보조상을 조합한 센서등 3종류로 나누어 진다. 이 형태의 센서는 초산염보조상, 탄산염보조상등과 같은 보조상을 사용하기 때문에 높은 선택성이 기대된다.

고체전해질을 사용한 예는 이미 실용화되고 있으며, 안정화 지르코니아를 사용한 산소센서가 있다.

5. 전류검출형 가스센서

고체전해질을 사용한 전류검지식 센서로서 이미 한계전류형 산소센서가 있다. 이것은 Nernst응답을 표시하는 기전력형

산소센서는, 센서의 기전력치가 산소농도의 대수에 비례하는 것에 대하여 한계전류형 산소센서는, 응답전류치가 산소농도에 직접비례하기 때문에

어떠한 농도변화에서도 정밀한 높은 측정이 가능한 특징이 있다.

이센서는 가솔린엔진에서 제어가 가능하다. 종래의 기전력검출형은 센서신호의 변화가 작은 영역에서는 산소분압의 측정이 곤란하다. 한계전류방식의 이점이 적용되는 1가지 예이다.

여기서 한계전류에 대하여 간단히 서술하면 전극-시료사이에서 환원체의 산화반응이 진행되는 경우, 전위를 정(正)측으로 하면, 어느시점에 전류치가 포화하여 이것이상의 전류증가가 확립된다. 이때의 전류치를 한계전류라고 한다.

한계전류가 나타나는 원인은 3상계면으로의 반응물질의 확산이 한계로 되기 때문이다. 일반적으로 전극반응은 확산과 반응의 2가지의 과정이 있으며, 어떤 것이 전극반응속도를 맞추고 있다.

확산이 율속의 경우는 전류가 포화치를 표시하고, 한계전류가 나타난다. 고체전해질 한계전류형 가스센서에서는 피검가스의 검지극으로의 확산량은 Fick의 법칙에 따르고, 출력전류치는 피검가스의 mole 분율을 X_{gas} 로 하면, $-\ln(1-X_{gas})$ 에 비례한다.

충분히 저농도에서도 근사적으로 출력전류치는 피검가스농도에 비례한다. 센서는 가스확산율속으로 하기 위하여 다공질 확산층을 전극표면에 부착한다.

안정화지르코니아를 사용한 한계전류식 산소센서에 대하여 그응답기구를 설명한다.

YSZ의 양면에 백금전극을 형성하고, 고온에서 외부로부터 전압을 인가하면 산소이온공공(空孔)을 개입하여 지르코니아 사이를 산소이온이 이동할 수가 있다. 이 현상은 산소pump작용이라 부른다.

이때의 전극반응은

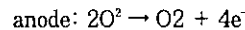
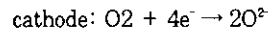


그림6(a)에 한계전류식 센서의 기본구조를 표시한다. YSZ 디스크의 양측에 백금전극을 형성하고, cathode측에 가스확산공(孔)과 가열용의 히타를 가진 YSZgap을 접합하고 있다. 이때 센서내부의 산소분압이 저하하면, 센서의외부와 산소농도차에 의하여 Fick의 법칙에 따라서 산소분자가 gap의 기체확산공(孔)보다 센서내부로 확산유입하여 간다. 이때 산소분압의 유입량에 비하여 전극의 산소pump작용에 의한 산소분압 배출능력이 충분히 크면, 산소유입의 확산율속이 일어나서, 출력전류에 한계전류특성이 관측된다.

전극반응이 빠르게 일어나서 전극으로의 O_2 의 공급이 율속일 때, 산소의 확산계수를 D, 산소의 율속J, 산소농도C, 산소

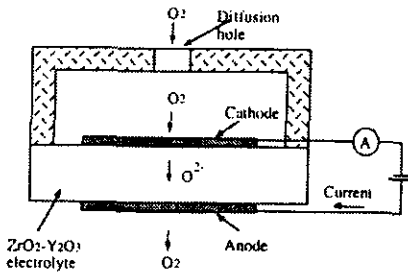
의 mole분율 X_{O_2} 라고 하면, 확산공(孔)방향의 확산방정식은 Fick의 제1법칙에 의해서

$$J = -D \frac{dc}{dz} + X_{O_2} J$$

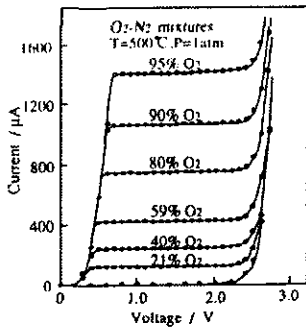
細孔의 길이를 l , 단면적을 S 라 하고, 경계조건을

$Z=0$ 에서 $C=C(\text{주위})$

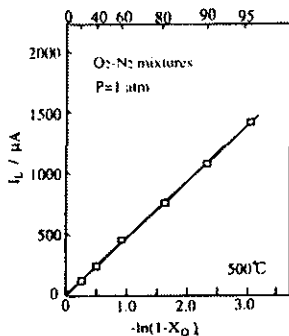
$Z=l$ 에서 $C=C(\text{센서내부}) \ll C(\text{주위})$



(a) 소자구조



(b) 분극특성



(c) 농도의존성

그림 6. 한계전류식 산소센서.

라 하면, 파라데이의 법칙에 의한 한계전류치 I_{lim} 은

$$I_{lim} = 4FDSP/RT \ln 1/(1-X_{O_2})$$

로 된다.

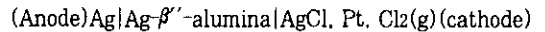
여기서, F 는 파라데이 정수, R 는 기체정수, T 는 절대온도, P 는 전압이다.

그림 6(b)에 500°C에서의 O_2-N_2 분위기중의 출력특성을, 또 그림 6(c)에 한계전류치와 산소농도 관계의 온도의존성을 표시한다. 한계전류치가 산소농도 4-95%까지 $-\ln(1-X_{O_2})$ 에 비례하고 있으며 확산이론에 일치한 특성이 얻어지고 있다.

이 센서는 5년이상 안정하며, 출력드리프트는 초기치의 2% 이내(0.4% O_2 이내)이다.

이것은 안정화지르코니아층을 흐르는 이온전류는 기체확산공의 구조, 산소농도, 센서온도에 의존하기 때문에, 한계전류치가 안정화지르코니아의 이온도전성의 열화에 그다지 크게 영향을 받지않기 때문이라고 생각된다. 공연비(空燃比)센서나 NO_x 센서등이 보고되고 있다.

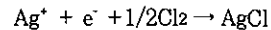
이외에 Weppner들이 1992년에 표시한 $Ag-\beta'/\beta''$ -alumina를 사용한 Cl_2 센서가 있다. 이 센서의 구조는 그림 7(a)에 표시한 것과 같은 구조이며, 확산재어로는 pin hole을 가진 $\gamma-Al_2O_3$ 를 사용하고 있다. 이 cell의 구성은



이며, anode-cathode사이에 전압을 인가했을 때의 검지극에서의 $AgCl$ 생성시의 $Ag-\beta''$ -alumina중의 이온전류를 모니터링하는 것으로 Ar 회석중의 Cl_2 의 검지를 행하였다.

이 센서의 분극특성을 그림 7(b)에, 또 감도의 Cl_2 농도의존성을 그림 7(c)에 표시했다.

이 센서의 전극반응은 Cl_2 가 검지극으로 도달했을 때



의 반응으로 되는 이온전류를 모니터링하고 있다. 이때의 응답전류는 한계전류형 산소센서의 경우와 같이

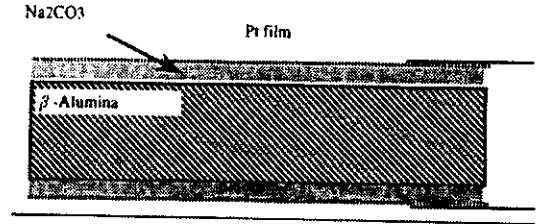
$$I_{lim} = 2FDSP_{Cl_2}/RT$$

로 되고, Cl_2 농도에 비례한 응답전류가 나타난다.

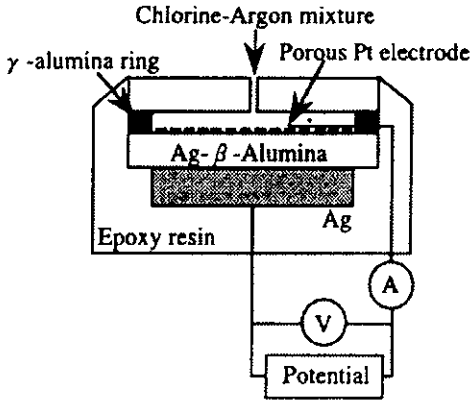
또, proton도전체를 사용한 NO_x 센서가 M.J.Tierney, Do, Langmaier들에 의하여 보고되고 있다. 더욱, proton도전체를 사용한 센서는 $TiHx$ 를 대극, 참조극에 사용한 전류검지식 CO 센서 나 NAFION을 사용한 CO 센서가 보고되고 있다.

더욱, 한계전류식이외의 고체 전해질을 사용한 전류검지식 센서의 예는, Ag+이온도전체인 P(EO)nAgCF₃SO₄을 사용한 단락전류에 의한 NO₂검지의 예도 있다.

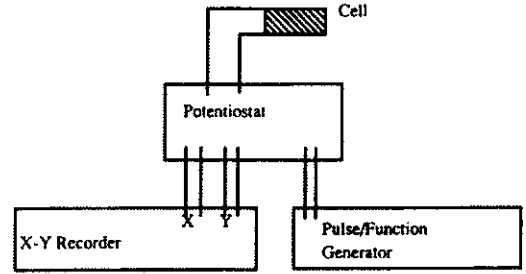
직류전류측정의 외에도, Na₂CO₃와 Na-β-alumina를 조합한 2전극형의 센서에 교류임피던스를 인가하여 CO₂를 검지하는 시도가 Weppner들에 의하여 보고되고 있다.



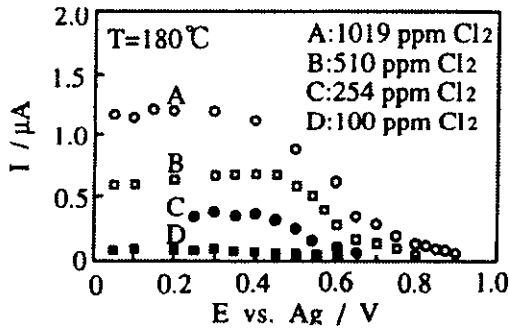
(a) 소자구조



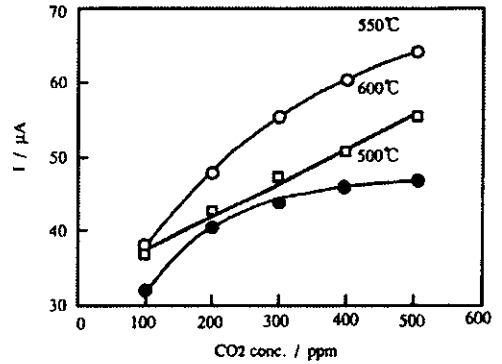
(a) 소자구조



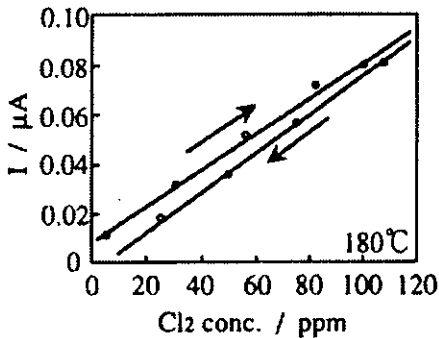
(b) 분극 측정 장치



(b) 분극 특성



(c) 농도의존성



(c) 농도의존성

그림 8. 교류인가형 CO₂센서

이것은 그림 8(a)에 표시한 것과 같은 센서이며, 진폭전압 200mV, 주파수 100mHz의 교류바이어스인가시의 최대전류를 모니터링하는 것이며, CO₂분압측정이 가능하다.

이 센서의 측정장치 그림을 그림 8(b)에, 또 센서 감도를 그림 8(c)에 표시했다. 이에처럼 동적인 전압-전류특성의 측정으로부터 센서 응답이 얻을 수가 있다.

6. 결론

최근 수십년에 걸쳐 많은 연구개발에 의해 화학센서는 실용화와 보다 간편하고 신뢰성있는 소자로서 자리를 잡고 있다.

그러나 우리의 생활환경은 국민수준의 증가와 더불어 복잡하고, 복합적인 환경에 적용한 새로운 기술개발이 계속요구된다.

따라서 장기안정성의 관점, 신속한 초기동작과 안정성의 문제를 해결할 수 있는 신기술의 출현을 기대해본다.

**참고문헌 저자들에게 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- (1) Michael J.Terney et al, "Microelectrochemical sensor for nitrogen oxides", Sensor and Actuators, B 13-14, pp.408-411, 1993.
- (2) 김귀열, "고체전해질형 이산화탄소가스 센서기술", 한국전기전자재료학회지, 제11권, 제12호, pp.18-21, 1998.
- (3) William J.Buttner et al, "An Integrated Amperometric Microsensor", Sensors and Actuators, B1, pp.303-307, 1990.
- (4) Geyu Lu et Al, "High-temperature hydrogen sensor based on stabilized zirconia and a metal oxide electrode", Sensors and Actuators, B 35-36, pp.130-135, 1996.
- (5) 김귀열, "연료전지 발전시스템의 기술개발동향", 전기기술동향지, 1996.
- (6) 통산산업성, "뉴선샤인 계획 핸드북", 일본 통산성, 1993.
- (7) N.Yamazoe, "Gas Sensors", T.IEE Japan, 115, 1995.
- (8) 김귀열외, "A Study on Fabrication and Performance of Component Materials for SOFC", ICPADM, 1997.
- (9) Jan Langmaier et al, "Amperometric solid-state NO₂ sensor based on plasticized PVC matrix containing a hydrophobic electrolyte", Sensors and Actuators, B 41, pp.1-6, 1997.
- (10) T.Usui et al, "Gas Polarographic Oxygen Sensor Using an Oxygen/Zirconia Electrolyte", J.Electrochem.Soc., Vol.136, No.2, 1989.
- (11) N.Miura et al, "Sodium Ion Conductor Based Sensor Attached with NaNO₂ for Amperometric Detection of NO₂", J.Electrochem.Soc., Vol.143, No.10, 1996.

저 자 약 력

성명 : 김 귀 열

❖학력

1982년2월 조선대학교 공과대학 전기공학과(학사)

1985년8월 광운대학교 대학원 전기공학과(석사)

1989년2월 광운대학교 대학원 전기공학과(박사)

❖경력

1989년-2000년 한국전기연구소, 과학기술정책연구원
선임연구원, 일본 Tohoku대학, 일본
Kyushu대학 객원연구원, 원광대학교
산학협동겸임교수

2000년-현재 한국기술교육대학교 정보기술공학부(정
보통신사업단) 교수

-현재 한국전기전자재료학회 조사이사