

# Thema | 고체전해질 전위차식 가스센서

이운영 박사과정  
(전남대 화학과)

최용국 교수  
(전남대 화학과)

박진성 교수  
(조선대 신소재공학과)

## 1. 서론

지구 및 생활환경 보호를 위하여  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2(\text{NO}_x)$  및  $\text{SO}_2$ 와 같은 환경유해가스에 대한 감지센서가 요구되고 있다. 폭발성 및 유독성 기체를 감지하기 위한 센서기술은 물리센서와 화학센서로 분류되고 화학센서는 다시 반도체식, 유전체식, 고체전해질식(전위차식)으로 세분할 수 있다. 특히 전위차식은 다른 방식보다 선택성(Selectivity)이 우수하며 감도(Sensitivity)가 정밀한 장점을 가지고 있다. 또한 구성 및 작동원리가 간단하며 복잡한 장비가 필요 없고 측정시간이 짧은 장점을 갖고 있다.

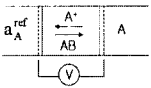
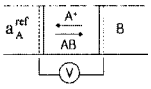
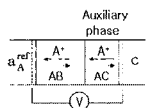
지난 20년 동안 연소, 배기 및 환경에서 이와 같은 유해성 가스를 감지할 수 있는 고상센서 개발이 진행되어왔다.  $\text{Li}^+$  이온 전도체가 Lithium Sulfur Battery의 에너지 저장시스템에 이용된 후, 고체전해질에 대한 연구가 활발히 진행되면서 센서로의 응용으로 발전하기 시작하였는데, 고체전해질이 센서로 최초로 응용되고 실용화된 것은 안정화 지르코니아(Stabilized Zirconia)를 사용한 산소센서이다. 이후로  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  등의 Alkali Sulfate와 NASICON을 이용하여  $\text{SO}_x$  가스를 검지하는 센서가 연구되었으며, 최근에는  $\text{CO}_2$  가스 검지용 센서개발연구가 주목되고 있다.

## 2. 고체전해질 기체센서의 분류

Weppner에 의하면 고체전해질을 이용한 전위차센서는 크게 3가지 형태로 나누고 있다. 이를 표 1에 정리하였다. Type I은 고체전해질의 전도성 이온과 피검가스의 이온종이 동일한 타입의 센서이고, Type II는 고체전해질이 이온전도와 피검가스 감지를 동시에 수행하지만 피검가스의 이

온종과 전도를 하는 이온종이 서로 다른 타입의 센서이며, Type III는 고체전해질에 보조상(Auxiliary Phase)을 첨가하여 보조상 물질이 피검가스를 감지하는 타입의 센서이다.

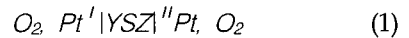
표 1. Classification of solid electrolyte gas sensors.

Type	Cell structure	Solid electrolyte	Gas																																	
Type I		ZrO <sub>2</sub> (+Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) HfO <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> H <sub>2</sub>																																	
Type II		Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> NaSO <sub>4</sub> Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -AgCl K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> SrCl <sub>2</sub> -KCl	SO <sub>x</sub> SO <sub>x</sub> NO <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>																																	
Type III		<table border="1"> <tr> <td>β-alumina</td> <td>Auxiliary phase (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)</td> <td>SO<sub>x</sub></td> </tr> <tr> <td>β-alumina</td> <td>(NaNO<sub>3</sub>)</td> <td>NO<sub>2</sub></td> </tr> <tr> <td>NASICON</td> <td>(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)</td> <td>CO<sub>2</sub></td> </tr> <tr> <td>Li<sup>+</sup>-conductor</td> <td>(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)</td> <td>CO<sub>2</sub></td> </tr> <tr> <td>LaF<sub>3</sub></td> <td>(LaOF)</td> <td>O<sub>2</sub></td> </tr> <tr> <td>NASICON</td> <td>(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)</td> <td>CO<sub>2</sub></td> </tr> <tr> <td>NASICON</td> <td>(Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)</td> <td>NO<sub>x</sub></td> </tr> <tr> <td>ZrO<sub>2</sub> (+MgO)</td> <td>(Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)</td> <td>SO<sub>x</sub></td> </tr> <tr> <td>ZrO<sub>2</sub> (+MgO)</td> <td>(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)</td> <td>CO<sub>2</sub></td> </tr> <tr> <td>ZrO<sub>2</sub> (+MgO)</td> <td>(Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)</td> <td>NO<sub>x</sub></td> </tr> <tr> <td>LaF<sub>3</sub></td> <td>(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)</td> <td>CO<sub>2</sub></td> </tr> </table>	β-alumina	Auxiliary phase (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	SO <sub>x</sub>	β-alumina	(NaNO <sub>3</sub> )	NO <sub>2</sub>	NASICON	(Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	CO <sub>2</sub>	Li <sup>+</sup> -conductor	(Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	CO <sub>2</sub>	LaF <sub>3</sub>	(LaOF)	O <sub>2</sub>	NASICON	(Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	CO <sub>2</sub>	NASICON	(Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	NO <sub>x</sub>	ZrO <sub>2</sub> (+MgO)	(Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	SO <sub>x</sub>	ZrO <sub>2</sub> (+MgO)	(Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	CO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> (+MgO)	(Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	NO <sub>x</sub>	LaF <sub>3</sub>	(Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	CO <sub>2</sub>	
β-alumina	Auxiliary phase (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	SO <sub>x</sub>																																		
β-alumina	(NaNO <sub>3</sub> )	NO <sub>2</sub>																																		
NASICON	(Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	CO <sub>2</sub>																																		
Li <sup>+</sup> -conductor	(Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	CO <sub>2</sub>																																		
LaF <sub>3</sub>	(LaOF)	O <sub>2</sub>																																		
NASICON	(Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	CO <sub>2</sub>																																		
NASICON	(Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	NO <sub>x</sub>																																		
ZrO <sub>2</sub> (+MgO)	(Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	SO <sub>x</sub>																																		
ZrO <sub>2</sub> (+MgO)	(Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	CO <sub>2</sub>																																		
ZrO <sub>2</sub> (+MgO)	(Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	NO <sub>x</sub>																																		
LaF <sub>3</sub>	(Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	CO <sub>2</sub>																																		

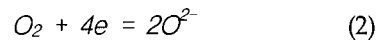
### 2.1 Type I

고체전해질의 전도성 이온과 감지하고자 하는 가스의 종류가 동일한 타입의 센서이다. 대표적인 예로 산소이온 전도체인 안정화 지르코니아(YSZ : Yttria Stabilized Zirconia)를 이용한 산소센서이다.

산소센서의 원리는 한쪽전극에서는 산소의 농도를 일정하게 하고 다른 한쪽전극을 감지하려는 대기에 노출시키면, Pt의 촉매작용에 의하여 산소분압에 따라 산소 분자가 산소이온이 되거나, 그 역반응이 진행되게 된다. 다시 말하면 O<sub>2</sub>가 농후한 쪽에서 희박한 쪽으로 O<sup>2-</sup>로 이온화되어 전해질 내부를 이동하여 O<sub>2</sub> 분자로 환원되어 나가게 된다. 즉 결과적으로 O<sub>2</sub>가 전해질을 통과해서 이동하는 것이 된다. 이때 동시에 전자도 이동하여 전해질을 통과하며 양측 전극에서 기전력으로 나타나게 된다. 셀의 구조는 다음과 같다.



고체전해질(YSZ), 전극(Pt), 가스상(O<sub>2</sub>)이 만나는 3상 교점(Triple Point)에서 다음과 같은 전기화학반응이 일어난다.



Type I 센서는 H<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>와 같은 이온 전도체를 이용함으로써 H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>와 Na(증기)의 단 기체를 감지할 수 있다. 하지만 CO<sub>2</sub>와 같은 산화성가스의 경우는 이용할 수 있는 고체전해질이 없다. 이와 같은 Type I의 센서는 피검가스의 이온종과 동일한 고체전해질이 다양하지 않아 다양한 가스센서 제조가 어려운 단점을 갖고 있다.

### 2.2 Type II

감지하고자 하는 가스의 종류와 고체전해질의 전도성 이온종류가 서로 달라 고체전해질이 감지기체와 반응(감지)하며 전도이온을 제공하는 역할을 동시에 수행하는 타입이다. 이 타입의 센서는 고체전해질의 전도성이온(Mobile Ion)이 직접가스와 평형

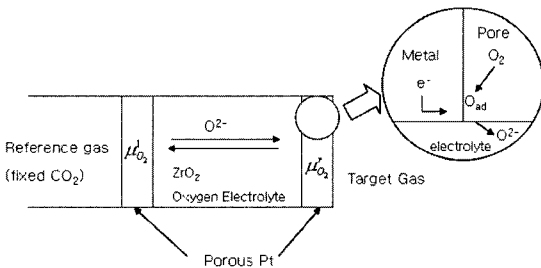
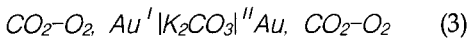


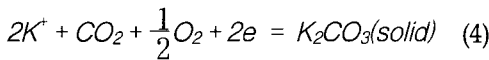
그림 1. Schematic oxygen sensor design.

을 이루지 않고 비전도성이온(Immobile Ion)과 화합물을 이루어 고체전해질을 이루고 있으며, 감지기가 고체전해질의 비전도성이온으로 결합되며 감지가 이루어지는 종류이다. 예로 각각  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 을 고체전해질로 사용한  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  가스센서이다.

그 중  $\text{CO}_2$  가스센서를 보면  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 을 고체전해질로 이용한  $\text{CO}_2$  가스센서의 셀의 구조는 다음과 같이 이루어져있다.



여기서  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 은 다소 낮은 이온 전도도를 가지며  $\text{K}^+$  이온이 전도체 역할을 한다. Au 전극과  $\text{K}_2\text{CO}_3$  계면에서 일어나는 화학반응식은 아래와 같다.



대기 중의  $\text{CO}_2$  가스는  $\text{K}_2\text{CO}_3$  고체전해질의 비전도성 이온(Immobile)으로 변하게 된다. 이 경우  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 이 고체전해질 역할과 감지물질 역할을 동시에 수행하기 때문에 감지물질이 별도로 필요하지는 않다. 그러나  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 와 같은 산소산염으로 만들어진 멤브레인은 상용화 하는데 어려움이 있다. 멤브레인은 핀홀이 없어야 하고 적당한 정도의 이온전도도를 가져야 하며, 기계적, 화학적, 열적으로 안정하여야 한다.

특히  $\text{SO}_2$  센서로 보다 우수한 멤브레인 재료를 개발하기 위하여 많은 노력을 해왔다. 그리하여  $\text{Ag}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ 와  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-LiSO}_4\text{-Y}_2(\text{SO}_4)_3\text{-SiO}_2$ 와 같은 금속 황산염을 포함하는 다양한 멤브레인이 좋은 특성을 나타내었지만 실제 센서로서의 적용에는 아직도 기계적, 화학적, 열적인 관점에서 해결할 점이 많다. 이처럼 Type II의 센서는 물리-화학적, 열적으로 안정하고 고체전해질 역할과 감지물질 역할을 동시에 수행할 수 있는 고체전해질 재료가 많지 않은 단점이 있다.

### 2.3 Type III

감지하고자 하는 gas와 열역학적 평형반응이 일

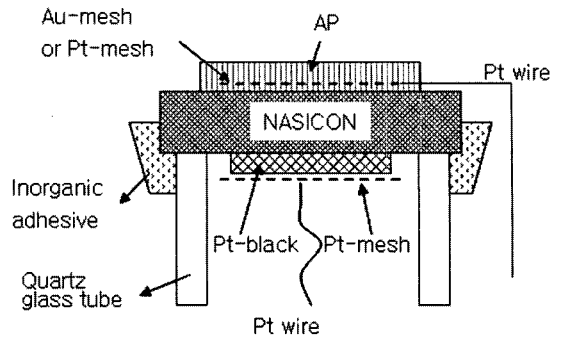


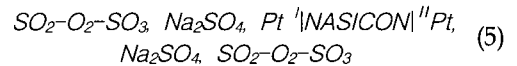
그림 2. Schematic view of the structure of  $\text{CO}_2$  sensor using NASICON and carbonate.

어나는 보조 상(Auxiliary Phase)을 감지전극부위에 두는 방식이다. 대개 보조 상의 양이온은 고체전해질의 전도성이온과 같은 양이온, 보조상의 음이온은 감지하고자하는 gas의 음이온과 같은 종으로 구성 되어있다.

예로  $\text{SO}_2$ (or  $\text{CO}_2$ )를 감지하기 위해  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (or  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )를 감지물로, NASICON을 고체전해질로 사용하는 경우 보조감지물의  $\text{Na}^+$ 는 NASICON의  $\text{Na}^+$ 이온전도체와 같은 종이고, 보조 감지물의  $\text{SO}_4^{2-}$ 는 피검gas의  $\text{SO}_2$ 와 같은 종인 경우이다.

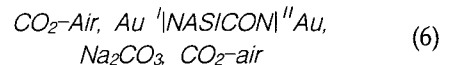
$\text{Na}^+$  이온전도체인 NASICON을 고체전해질로 사용하고 감지물질로 각각 이용한  $\text{SO}_2$ 와  $\text{CO}_2$ 가 예 가 될 수 있다.

$\text{SO}_2$  가스센서의 셀의 구조는 다음과 같이 이루어져 있다.



여기서  $\text{SO}_3$ 는 Pt 전극에서  $\text{SO}_2$ 로 산화되어 평형 농도를 이룬다.

$\text{CO}_2$  가스센서의 Type III 셀의 구조는 다음과 같이 이루어져 있다.



여기서 계면 II는  $\text{CO}_2$ 에 반응하고, 계면 I은  $\text{O}_2$

표 2(1). Potentiometric CO<sub>2</sub> sensors with solid electrolytes.

Ionic conductor/conducting ion	Sensing electrode	Reference electrode	Year
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /K <sup>+</sup>	Pt, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Pt, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	1977
Na-β-alumina/Na <sup>+</sup>	Pt, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub>	1986
NASICON/Na <sup>+</sup>	Pt, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Pt, O <sub>2</sub>	1987
		YSZ, O <sub>2</sub> , Pt	
		YSZ, Cu/CuO, Pt	
NASICON/Na <sup>+</sup>	Pt, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Pt, O <sub>2</sub>	1988
NASICON/Na <sup>+</sup>	Pt, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Pt, Na	1990
NASICON/Na <sup>+</sup>	Pt, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /BaCO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Pt, O <sub>2</sub>	1990
NASICON/Na <sup>+</sup>	Pt, Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /MCO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> (M=Ca, Sr, Ba)	Pt, O <sub>2</sub>	1991
NASICON/Na <sup>+</sup>	Pt, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Pt, O <sub>2</sub>	1992
	Pt, NaOH, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>		
	Pt, NaHCO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>		
NASICON/Na <sup>+</sup>	Pt, Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /MCO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> (M=Ca, Sr, Ba)	Pt, O <sub>2</sub>	1992
NASICON or Na-β/β'-alumina/Na <sup>+</sup>	Pt, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Na <sub>x</sub> CoO <sub>2</sub> , Na <sub>x</sub> NiO <sub>2</sub>	1993
NASICON/Na <sup>+</sup>	Pt, Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /MCO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> (M=Ca, Sr, Ba)	Pt, O <sub>2</sub>	1993
LiTi <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> +0.2Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /Li <sup>+</sup>	Pt, Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /M <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> (M=Na, K)	Pt, O <sub>2</sub>	1993
NASICON, Na <sub>5</sub> YSi <sub>4</sub> O <sub>12</sub> /Na <sup>+</sup>	Pt, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Pt, O <sub>2</sub>	1993
NASICON or Na-β/β'-alumina/Na <sup>+</sup>	Pt, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Pt, O <sub>2</sub>	1993
LaF <sub>3</sub> /F <sup>-</sup>	Au, Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Pt, air	1993
MSZ/O <sup>2-</sup>	Pt, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Pt, O <sub>2</sub>	1994
LaF <sub>3</sub> /F <sup>-</sup>		Pt, O <sub>2</sub>	1995
Na-β/β'-alumina or NASICON/Na <sup>+</sup>	Au, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub> , SnO <sub>2</sub>	1994
		Na <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub> , TiO <sub>2</sub>	
NASICON (sol-gel)/Na <sup>+</sup>	Pt, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /BaCO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Pt, O <sub>2</sub>	1995
LiTi <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> +0.2Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /Li <sup>+</sup>	Pt, Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Pt, O <sub>2</sub>	1995
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CeO <sub>2</sub> -CdO <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> -Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ln=Y, Sc)/O <sup>2-</sup>			
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , BaCO <sub>3</sub> /Na <sup>+</sup>	Pt, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /BaCO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Pd/Pt/Au/Ag, O <sub>2</sub>	1995
K <sub>2</sub> O-Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -nSiO <sub>2</sub> /K <sup>+</sup>	Pt, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Pt, O <sub>2</sub>	1995
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Li <sup>+</sup>	Pt, Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Pt, Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	1995
Mg <sub>1.15</sub> Zr <sub>4</sub> P <sub>5.7</sub> Si <sub>0.3</sub> O <sub>24</sub> /Mg <sup>2+</sup>	Pt, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Pt, O <sub>2</sub>	1995
Sputtered NASICON/Na <sup>+</sup>	Pt, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /BaCO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Pt, O <sub>2</sub>	1995

에만 반응하기 때문에 더 이상 보조가스(O<sub>2</sub>)로부터 측정가스(CO<sub>2</sub>)를 분리할 필요가 없다. 즉 표준농도를 얻기 위한 기준부는 밀봉(Sealing)하지 않는 개방형(Open-type)의 센서구조가 가능하다. 위의 셀 구조를 갖는 센서의 기전력은 아래의 Nernst 식에 의하여 구할 수 있다.

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln P_{CO_2} \quad (7)$$

Type III의 가스센서는 Type I 센서가 갖고 있던 전도성 이온종과 피검가스와 동일한 전해질을 가져

야 한다는 단점을 보완 할 수 있으며, Type II가 갖던 기계적, 화학적, 열적으로 불안정한 문제점을 해결할 수 있게 되었다.

이와 같이 고체전해질을 이용한 Type III의 전위차식 CO<sub>2</sub>센서를 표 2에 정리하였다.

### 3. 고체전해질 센서의 기전력 (EMF) 측정원리

전지(Cell)는 일반적으로 전해질과 두 개의 전극

표 2(2). Potentiometric CO<sub>2</sub> sensors with solid electrolytes.

Ionic conductor/conducting ion	Sensing electrode	Reference electrode	Year
NASICON/Na <sup>+</sup>	Pt, Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /MCO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> (M=Ca, Ba)	Pt, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> '	1997
Na-β-alumina/Na <sup>+</sup> /YSZ/Na <sup>+</sup>	Au, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Au, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> '	1997
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Li <sup>+</sup>	Au, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Pt, La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub>	1997
NASICON/Na <sup>+</sup>	Au, Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Pt, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> '	1998
NASICONM a <sup>+</sup>	Au, Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /CaCO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Pt, O <sub>2</sub> '	2000
LISIPO/Li <sup>+</sup>	Au, Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Pt, O <sub>2</sub> '	2000
NASICON/Na <sup>+</sup>	Au, Ln <sub>1-x</sub> A <sub>x</sub> BO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> (Ln: La, Pr, Nd, Sm, Gd A: Ca, Sr, Ba, Ce, Pb B: Cr, Mn, Fe, Co, Ni x=0-0.4)	Pt, O <sub>2</sub>	2001
NASICON/Na <sup>+</sup> (3electrode)	Au, Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /BaCO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	RE ; Pt, CE ; Pt, O <sub>2</sub> '	2001
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Li <sup>+</sup>	Au, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Au, LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , O <sub>2</sub> '	2001
Zirconia	Au, Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /BaCO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Pt, O <sub>2</sub> '	2002
Sr-β-alumina/Na <sup>+</sup>	Pt, SrCO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Pt, O <sub>2</sub> '	2003
NASICON/Na <sup>+</sup>	Au, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /SrCO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Pt, LSM-Ti <sub>3</sub> , O <sub>2</sub> '	2003
NASICON/Na <sup>+</sup> (thick film)	Au, Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /BaCO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Au, Bi <sub>2</sub> Cu <sub>0.1</sub> V <sub>0.9</sub> O <sub>5.35</sub> , O <sub>2</sub> '	2003
NASICON/Na <sup>+</sup> (thick film)	Pt, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Pt, O <sub>2</sub> '	2003
NASICON/Na <sup>+</sup>	Pt, Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /BaCO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Pt, Na-Ti-O, O <sub>2</sub> '	2003
LISICON/Li <sup>+</sup>	Pt, Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Pt, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> '	2003
Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /Li <sup>+</sup> (bulk)	Au, Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Pt, Li-Ti-O, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> '	2003
NASICON+β-alumina/Na <sup>+</sup>	Pt, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /BaCO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Pt, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> '	2003
NASICON/Na <sup>+</sup>	Pt, Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /SrCO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Au, LSM-Ti <sub>3</sub> , O <sub>2</sub> '	2003
Na <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -4SiO <sub>2</sub> /YSZ/Na <sup>+</sup>	Pt, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Pt, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> '	2004
NASICON/Na <sup>+</sup>	Pt, MCO <sub>3</sub> /BaCO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> (M: Li, Na)	Pt, Na <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> '	2004
NASICON/Na <sup>+</sup> (thin film)	Pt, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /BaCO <sub>3</sub> (1:1.7), CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Pt, O <sub>2</sub> '	2004
NASICON/Na <sup>+</sup>	Pt, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Pt, FeO+NiO, FeNi, O <sub>2</sub> '	2004
Na <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -4SiO <sub>2</sub> /YSZ/Na <sup>+</sup>	Pt, Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Pt, O <sub>2</sub> '	2004
NASICON/Na <sup>+</sup>	Pt, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Pt, Na <sub>0.6</sub> CoO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> '	2005
Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /Li <sup>+</sup> (thin film)	Au, Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /BaCO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Au, Li <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> '	2006

으로 이루어져 있다. 이온전도체인 고체 전해질과 전자전도체인 두 개의 금속전극으로 이루어진 화학전지(Cell)에서 발생하는 기전력을 측정하는 것이 전위차 센서(Potentiometric Sensor)이다. 전지 안에서 일어나는 자발적 반응을 이용해서 전기를 만들어내는 화학전지를 갈바닉 전지(Galvanic Cell)라고 하는데, 두 개의 전극과 전해질을 통한 이온의 이동반응으로부터 전극 포텐셜을 고려한 두 전극 포텐셜 차이가 전체 전위차(emf)값이 되는 것이다.

일반적인 반응식으로 aA+bB ⇌ cC+dD과 같은 경우에 반응에 따른 자유에너지의 변화는 아래와 같이 표현된다.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \quad (8)$$

여기서 ΔG는 깁스 자유에너지(Gibbs Free Energy), a<sub>A</sub>, a<sub>B</sub>, a<sub>C</sub>, a<sub>D</sub>는 각각 화학종의 활동도(Activity)를 나타내고, ΔG<sup>0</sup>는 관여되는 물질 각각의 활동도가 모두 1일 때의 ΔG를 나타낸다.

그런데 자유에너지의 감소는 전지가 주위에 하는 전기적인 일과 같아야 하므로 오른쪽 전극의 전위는 왼쪽보다 높고, 그 차이는 이 전지의 전압 E, 즉 기전력으로 나타낸다. 주고받는 전자 몰수를 n이라 하면 다음과 같이 된다.

$$\Delta G = -nFE \quad (9)$$

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (10)$$

위의 식들로부터 다음과 같은 Nernst Equation을

얻을 수 있다.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad (11)$$

$$-nFE = -nFE^0 + RT \ln K_{eq} \quad (12)$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln K_{eq} \quad (13)$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (14)$$

E는 이 셀의 전압(기전력, Electromotive Force)이며, E<sup>0</sup>는 활동도가 1일 때의 E를 나타내며, n은 반응에 참여한 전자의 개수(Electron Number), F는 패러데이 상수(Faraday Constant), R은 기체상수(Gas Constant), T는 절대온도(Absolute Temperature)이다.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln K_{r,q} \quad (15)$$

상용대수로 바꾸면 다음 식이 된다.

$$E = - \frac{\Delta_f G^0}{nF} - \frac{2.303RT}{nF} \log K_{r,q} \quad (16)$$

A, B, C의 활동도가 1이라고 가정하고 측정하려는 기체종 D의 농도를 구하기 위해 다음 식을 이용한다.

$$EMF = E^0 + (\Delta EMF) \log P_D \quad (17)$$

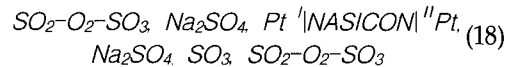
D농도의 변화에 따른 상용대수값을 x축으로 보면 EMF가 y축이 되고, ΔEMF가 기울기가 되는 일차방정식이 된다. 각각의 ΔG<sup>0</sup>값을 알면 E<sup>0</sup>를 구할 수 있으며, 일반적으로는 실험실적인 보정(Calibration)을 통해서 E<sup>0</sup>값을 구할 수 있으며, 일정한 온도에서 ΔEMF를 알 수 있으므로 계측된 EMF(기전력)를 통해 측정기체 D의 농도를 계산할 수 있다.

## 4. 고체전해질 가스센서

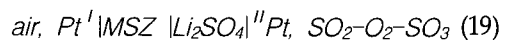
Type I 센서는 전도성 이온종과 피검가스와 동일한 전해질을 가져야 하며, Type II 센서는 기계적, 화학적, 열적으로 불안정한 문제점을 가지고 있다. 반면 Type III 센서는 이 같은 단점을 해결할 수 있게 되었으며 전해질과 보조상 물질의 결합으로 안정하고 다양한 소자의 구조로 산화성 가스를 감지할 수 있는 센서로 발전하고 있다. 본 논문에서는 주로 Type III의 센서 특성에 대하여 기술을 하고자 한다.

### 4.1 NASICON과 MSZ(MgO-ZrO<sub>2</sub>)를 이용한 SO<sub>2</sub> 센서

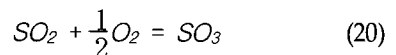
SO<sub>2</sub>를 감지하기 위하여 NASICON(Na<sub>3</sub>Zi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub>, Na<sup>+</sup>-이온전도체)을 이용하여 Type III의 전기화학셀을 제작하였다. 이 센서는 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 멤브레인을 사용한 Type II 소자와 거의 동일한 방식으로 SO<sub>2</sub>에 대하여 감지특성을 보였다. 이 센서는 다음과 같은 셀 구조를 가진다.



여기서, SO<sub>3</sub>는 전극(Pt)에서 SO<sub>2</sub>의 산화를 통하여 감지특성을 나타낸다. 그러나 소자의 안정성에 대한 문제가 남아있다. 특히 고온의 부식 환경에서 견딜 수 있는 고체전해질이 요구되었다. 그래서 열 충격에 잘 견딜 수 있는 MgO가 첨가된 안정화 지르코니아(MSZ)를 고체전해질로 이용한 SO<sub>2</sub>센서의 연구가 되었다. 보조상 물질로 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용하고 감지전극(Pt-mesh)과 기준전극(Pt Black)을 코팅하여 센서를 제조한 셀은 다음과 같은 구조를 가진다.



SO<sub>3</sub>는 Pt 전극을 거쳐 SO<sub>2</sub>의 산화를 통하여 생성된다.



아래의 식은 감지전극에서의 반응이다.

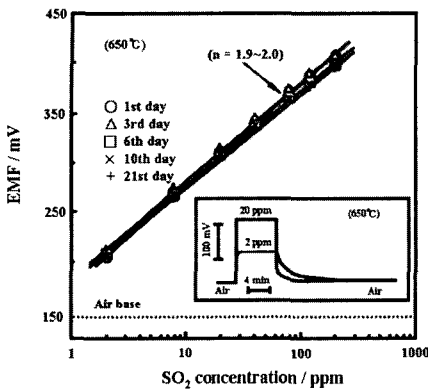
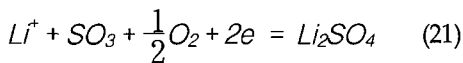


그림 3. Response transients and stability of EMF vs. inlet SO<sub>2</sub> concentration in three weeks for the MSZ-based device attached with Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CaSO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> (4:4:2) at 650 °C.



650~800 °C의 높은 온도에서 SO<sub>2</sub> 반응속도는 빨랐으나 회복은 다소 완만하였으며, 작동온도의 변화에 따라 감지 한계 값이 달라짐을 볼 수 있다. 또한 보조상 물질로 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 이용하였을 때도 동일한 SO<sub>2</sub> 감지특성을 얻을 수 있다. 또한 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CaSO<sub>4</sub>의 보조상을 이용한 경우 반응의 회복속도가 향상된다. 그림 3에서 보는 바와 같이 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CaSO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>의 삼원계에서 가장 빠른 회복을 보였으며 90% 회복되는 시간이 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 소자에서는 34-40분인데 비하여 2-4분으로 빠른 반응성을 보인다.

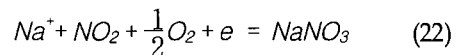
더 나아가 고체 전해질물질을 MSZ(MgO-ZrO<sub>2</sub>) 튜브를 대신하여 YSZ(Y<sub>2</sub>O-ZrO<sub>2</sub>) 또는 CSZ(CaO-ZrO<sub>2</sub>)를 이용한 연구가 시도되었다. 그러나 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 가지는 YSZ 또는 CSZ 전해질 소자는 SO<sub>2</sub> 감지 특성이 열등한 것으로 알려져 있다. 하지만, 보조상으로 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-MgO(8:2의 몰비)를 사용한 경우 SO<sub>2</sub>를 감지한다. 이로써 MgO의 중요성을 확인할 수 있었다. MSZ 고체전해질로 사용할 때는 MgO가 혼합된 보조상(Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-MgO) 물질이 필요하다. 그래서 MgO

는 안정화 지르코니아(O<sup>2-</sup> 전도체)와 보조상(Li<sup>+</sup> 전도체)사이의 중간체인 MgO-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 고용체 형성이 요구된다.

#### 4.2 NASICON 전해질을 이용한 NO<sub>x</sub> 센서

1980년대에 지구환경에 대한 관심이 고조되면서 방출되는 유해성분을 검출할 수 있는 센서 개발이 촉진되었다. 같은 시기에 CO<sub>2</sub>와 SO<sub>2</sub>감지 센서개발의 시도는 있었지만, NO<sub>x</sub>의 중요성에도 불구하고 감지센서연구는 미미하였다. NO는 N<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>사이의 직접반응(Thermal NO<sub>x</sub>)뿐만 아니라 N을 포함한 연료(Fuel NO<sub>x</sub>)를 통하여 수천 ppm의 농도까지 생성되고 NO는 운동학적(Kinetic) 및 열역학적(Thermodynamic)으로 NO<sub>2</sub>로 산화될 수 있다. NO<sub>x</sub>에서 NO 또는 NO<sub>2</sub>의 비율은 온도가 올라가거나 낮아지면 크게 변할 수도 있지만 NO와 NO<sub>2</sub>의 평형조성은 500 °C에서 대략 1:1의 비율이다.

Type III의 NO<sub>2</sub> 센서는 Na-β/β'-alumina 또는 NASICON 전해질에 보조물질을 NaNO<sub>3</sub>를 사용한다. 소자는 200~250 °C 온도범위에서 공기 중의 10~200 ppm NO<sub>2</sub>를 잘 감지하며, 감지전극에서의 반응은 다음 식과 같다.



그러나 이 센서에 대한 문제점은 작동온도가 NaNO<sub>3</sub>의 녹는점(309 °C)이하로 제한된다는 점이다. 온도제한은 고온의 연소배기 시스템에서는 약점이 될 수 있다. 그래서 NaNO<sub>3</sub>를 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 또는 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-NaNO<sub>3</sub>의 Binary Nitrate 시스템으로 대체하려는 시도를 하였다. 2원계(Binary System)를 사용하는 소자는 200 °C 뿐만 아니라 450 °C에서도 작동이 가능하다. 그러나 Ba(NO<sub>3</sub>)의 사용은 소자가 CO<sub>2</sub>에 대한 높은 간섭성을 보여 연소 배기에서 NO<sub>2</sub>만을 감지할 수 없는 오동작의 원인이 된다.

NO 감지 역시 NO<sub>2</sub>의 전구체로 매우 중요하다. NO의 화학적 특성은 NO<sub>2</sub> 특성과 완전히 달라서 한 가지 센서로 두 가스를 함께 감지할 수 없다. NO<sub>x</sub> 감지를 위해선 각각의 센서로 검지하거나, NO<sub>x</sub>의 전체 농도의 가스들을 완전히 평형상태에 도달시키거

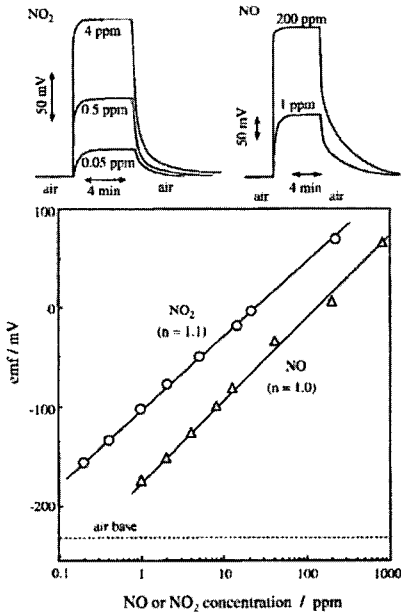
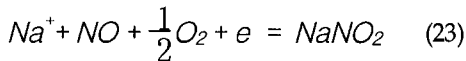


그림 4. Dependence of EMF of the device attached with  $\text{NaNO}_2$  auxiliary material on NO or  $\text{NO}_2$  concentration (150 °C).

나  $\text{NO}_2$  또는 NO의 단일성분으로 전환한 후에  $\text{NO}_2$  또는 NO 센서로 감지하는 것이다.  $\text{NaNO}_3$ 가  $\text{NO}_2$  감지를 하고,  $\text{NaNO}_2$ 는 아래와 같이 NO가스 감지를 한다.



$\text{NaNO}_2$ 를 사용한 소자는 그림 4에서 보여주는 것과 같이 NO가스에 대한 우수한 감지 특성을 보여준다. 하지만 간섭성 테스트에서 소자가  $\text{NO}_2$  가스감지에 훨씬 더 잘하는 것을 볼 수 있었으며,  $\text{NO}_2$ 의 1 전자 환원반응의 Nernst 식과 부합하는 EMF 응답특성을 보였다.

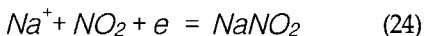


그림 4에서 보는 바와 같이 같은 농도의 NO감지에 비해,  $\text{NO}_2$  감지에 더 빠른 반응성과 좋은 특성을

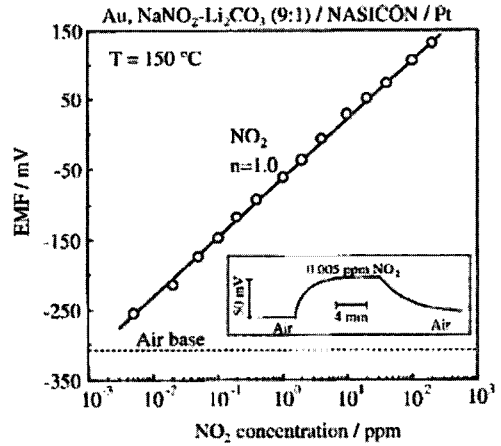


그림 5. Dependence of EMF on the concentration of  $\text{NO}_2$ .

갖는 것을 볼 수 있다. 게다가  $\text{NO}_2$  감지 특성이  $\text{NaNO}_3$ 를 사용한 것보다  $\text{NaNO}_2$ 를 이용한 센서 소자가 훨씬 우수하였다.

$\text{NaNO}_2$ 를 이용한 센서는 150 °C, 공기 중에서 0.2~200 ppm의  $\text{NO}_2$ 를 감지할 수 있었다. 이러한 특성은 열교환 후에 연소배기에 적용할 수 있으며 감지가스가 센서와 접촉하기 전에 NO가  $\text{NO}_2$ 로 산화시킬 뿐만 아니라 탄화수소를 연소시키는 촉매대를 통과하면  $\text{NO}_x$ (5-100 ppm)에 대한 우수한 감지성능을 보였다.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  또는  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 의 첨가량이 많을 때는  $\text{CO}_2$ 에 대하여 간섭성을 유발하지만 최저감지한계(Lower Detection Limit)값을 낮추는데 상당히 효과가 있는 것으로 확인되었다. LDL과  $\text{CO}_2$  간섭성을 최적화한  $\text{NaNO}_2\text{-Li}_2\text{CO}_3$ (9:1 mol%)의 이용한 소자는 그림 5에서 보여주는 것과 같이 50%까지의  $\text{CO}_2$  농도에 의한 간섭 없이 공기 중에 5 ppb  $\text{NO}_2$ 까지 훌륭한 감지특성을 보여준다.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 의 첨가도  $\text{NO}_2$ 에 대한 LDL값의 감소를 가져오지만, 보조상물질의 선택과 더불어 작동온도와 소자구조 또한 중요하다.

### 4.3 NASICON 전해질을 이용한 $\text{CO}_2$ 센서

$\text{CO}_2$ 센서는 표 2에 나타내 바와 같이 전해질, 금속 전극, 감지전극과 기준전극의 변화를 주며 많은 연



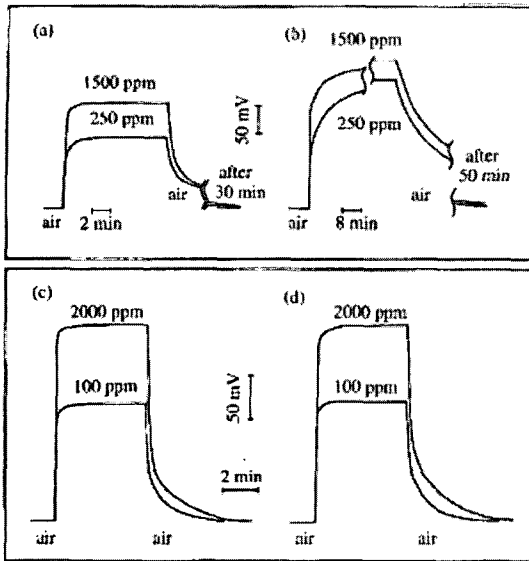


그림 6. Response transients of the sensors using  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (a and b) and  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-BaCO}_3$  (c and d). (a) and (c) : Dry  $\text{CO}_2$ , (b) and (d) : Wet  $\text{CO}_2$  (5.3 torr  $\text{H}_2\text{O}$ ).

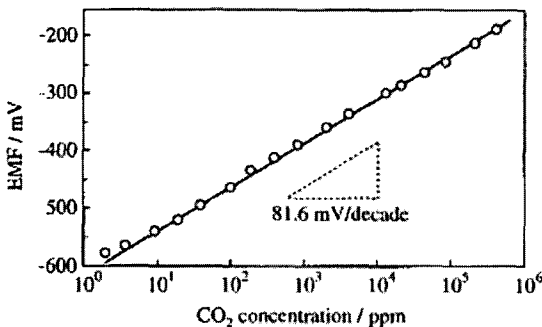


그림 7. EMF vs.  $\text{CO}_2$  concentration for the device using  $\text{BaCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3(1.7:1)$  (550°C).

구가 진행되고 있다. 가장 많은 연구가 되고 있는 NASICON 전해질을 이용한  $\text{CO}_2$  센서를 보면, 앞에서  $\text{NO}_2$  감지를 위해  $\text{NaNO}_3\text{-Ba}(\text{NO}_3)_2$ 가 첨가된 소자는  $\text{CO}_2$ 에 대한 간섭성이 크다. 이것은 감지물질이  $\text{CO}_2$  분위기에서 탄산염으로 전환되기 때문이다.  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-BaCO}_3$ 을 감지물질로 하는  $\text{CO}_2$  센서는

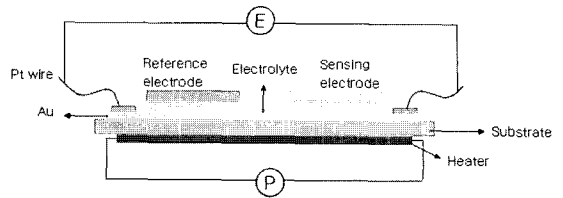


그림 8. Schematic of the sensor design.

$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-BaCO}_3$ 의 조성이 1:1.7 몰비 또는  $\text{BaCO}_3$ 의 함량이 보다 많을 때,  $\text{CO}_2$ 에 대한 훌륭한 감지특성을 갖는다. 그림 6에  $\text{NaCO}_3\text{-BaCO}_3$  (1:1.7)을 가지는 소자의 특성을  $\text{NaCO}_3$ 만 가지고 있는 소자와 비교하였다. 확실히 단일성분에 비하여 이원계 감지물질이  $\text{CO}_2$  농도에 대하여 큰 기전력보다 빠른 반응 회복성 및 수분의 간섭에 대하여 훨씬 우수한 안정성을 보인다.

$\text{CO}_2$  센서는 그림 7에서 보는 바와 같이 10 ppm에서 40%까지의 넓은  $\text{CO}_2$  농도 범위에 걸쳐 Nernst식을 매우 잘 따랐다. 그러나  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-BaCO}_3$  복합체  $\text{CO}_2$  센서가 상온에서 심한 흡습성을 나타냈는데 이것은  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 과 관련된 문제로, 이것을 극복하기 위해  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  대신  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 의 사용하여 그 결과 흡습성을 감소시켰다.

NASICON을 전해질로 하는  $\text{CO}_2$  가스센서가 일부 실용화되고 있으나 대부분 벌크타입이며 복잡한 밀봉(Sealing) 과정을 필요로 하고, 전력 소모가 크고, 부피도 크며 생산성이 낮은 단점을 갖고 있다.

#### 4.4 리 이온전도체를 이용한 $\text{CO}_2$ 가스센서

Na 이온 전도체를 이용한 가스센서의 연구가 계속되고 있으며, 동시에 2차전지에 사용되는 Li 이온 전도 고체전해질의 연구개발이 활발히 진행됨에 따라 Li 이온전도체 고체전해질이 센서로서의 응용되기 시작하였다.

그림 8은 저자의 연구개발실([www.jinlab-sensor.com](http://www.jinlab-sensor.com))에서 상용화시킨  $\text{CO}_2$  센서의 단면구조이다. Li 이온전도체 전해질, 금속전극, 기준전극과 감지전극을 알루미늄기판의 단일 면에 구현하고 기판의 반대쪽에 히터를 내장한 Type III의 구조이며

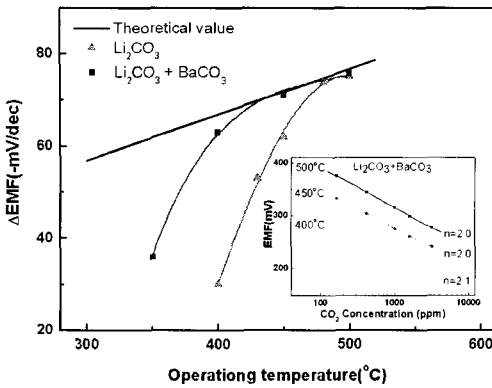


그림 9. Compare to  $\Delta$ EMF of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-BaCO}_3$  as a function of operating temperature.

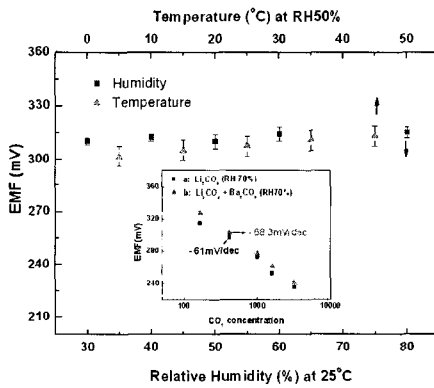


그림 10. Compare to  $\Delta$ EMF of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-BaCO}_3$  as function concentration at variable wet condition and variable temperature(450 °C).

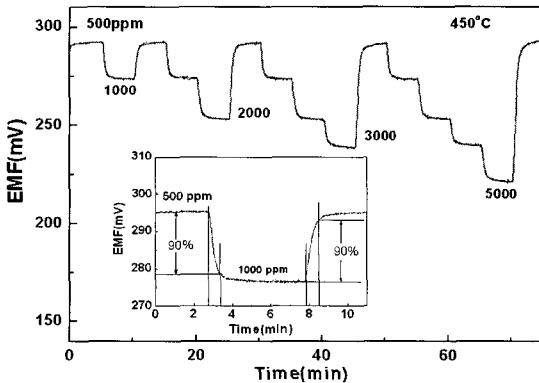
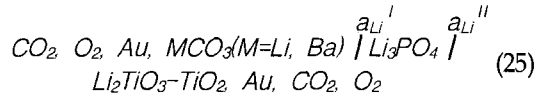


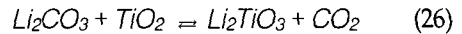
그림 11. Response and recovery characteristics as a function of time and concentration.

기준부를 밀봉할 필요가 없는 개방형(Open-type)으로 제작한 고체전해질 전위차  $\text{CO}_2$  센서이다.

$\text{Li}_3\text{PO}_4$ 를 이용한 Li 이온전도체 전해질과 금속전극, 기준전극, 감지전극의 3요소를 이루는  $\text{CO}_2$  센서의 구조는 다음과 같으며, 셀에서 일어나는 전체 반응식을 식 (26)에 나타내었다.



overall reaction



이 센서의 특징은 반도체 소자와 같이 평탄형(Planar) 공정으로 제작하여 생산성과 재현성을 높은 점과 각 전극에서 산소의존성은 있지만 같은 산소분압을 가지므로 상쇄가 되어 기준전극의 밀봉이 필요없는 간단한 구조라는 점이다. 감지전극에서만  $\text{CO}_2$ 에 대하여 감지하는 특성을 가진다. 단일 물질의  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  고체전해질의 이온전도도는 NASICON의 이온전도도 보다는 낮지만 센서가 구동하는 온도와 같은 온도범위를 갖고 있었다. 이와 같이 Type III의 소자의 경우 전해질과 감지전극계면에서의 화학반응속도에 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 감지전극물질로 알칼리토금속 탄산염과 복합체인  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-BaCO}_3$ 과  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-SrCO}_3$ 가 사용되기도 한다. 예로 그림 9에서 보는 바와 같이 감지물질로 단일  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 를 사용한 경우보다  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-BaCO}_3$  복합체를 사용한 경우가 작동온도를 낮추어도 Nernst식을 잘 따르며 직선성을 갖는 우수한 결과를 보여준다.

또한 그림 10에서는  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-BaCO}_3$  복합체를 사용한 경우가 습도환경에서도 안정한 특성을 보이고, 30~80% 주위습도변화와 주위온도를 5~45 °C 변화를 주어도 대기 중에서의 기전력값이 크게 변하지 않는 우수한 특성을 볼 수 있다.  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-BaCO}_3$ 나  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-SrCO}_3$ 와 같은 복합체 보조상이  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 와 같은 순수 물질에 비하여 보다 좋은  $\text{CO}_2$  감지 특성을 보이는 이유에 대하여 연구를 진행하고 있으며, 감지

전극에 보조물질로  $BaCO_3$ 의 첨가는 감지전극과 전해질 계면의 접합 특성을 향상시키며 이온전도도의 향상과 기계적 강도 향상을 가져온 것으로 보인다.

그림 11을 보면 500 ppm에서 1000 ppm으로의 농도 변화가 일어났을 때 농도가 변화함에 따라 수초 이내에 반응하였으며 반응과 회복의 90%에 해당하는 시간은 30초 이내로 우수한 반응속도와 회복속도를 가지고 있었다. 500-5000 ppm의 범위의 농도 변화에 따른 초기 농도로의 회복 능력도 우수하며 재현성 또한 우수한 센서이다.

## 5. 결론

고체전해질을 이용한 전위차센서의 종류와 연구 방향들에 대하여 기술하였다.  $K_2CO_3$ 을 이용한  $CO_2$  센서개발을 시작으로, YSZ를 이용한  $O_2$  센서가 최초로 실용화가 되었으며, 그 후  $Na^+$ 이온이전도체가 되는 NASICON이 개발되어  $SO_x$ ,  $NO_x$  탄산가스의 센서로의 개발과 Li 이온전도체를 이용한  $CO_2$  센서 연구개발이 진행되고 있다.

이러한 전위차 센서들 중에 MSZ를 이용한  $SO_2$  센서는 연소 배기에서와 대기의  $SO_2$  모니터링에 이용될 가능성을 보이며, NASICON을 이용한  $NO_2$  센서는 작동온도의 상한선 때문에 연소배기의 배출제어에 대한 적용에는 한계를 갖고 있지만, 대기 중의  $NO_2$ 와  $NO_x$ 에 대한 모니터링을 할 수 있는 가능성이 보인다. 또한 NASICON를 이용한  $CO_2$  센서는 많은 발전을 이루어 일부 실용화가 되고 있으나 대부분 벌크타입이며 복잡한 Sealing 과정을 필요로 하고, 전력 소모가 크고, 생산성이 낮은 단점을 갖고 있었다. 이외에도 고체전해질을 이용한 전위차센서들은 여전히 기술적으로 풀어야 할 문제점을 가지고 있다. 일부  $CO_2$ 센서에서는  $O_2$  분압 의존성이 없는 센서 개발이 이루어지고 있지만,  $NO_x$  감지에 있어서  $O_2$ 에 대한 의존성을 줄여야 하며, 다양한 종류의 감지전극의 보조상 물질들이 사용되어 왔지만 기본 메커니즘 연구가 필요하다. 또한 장기신뢰성 확보, 소자 구조의 소형화, 저 전력화, 패키징, 모듈의 개발 등 센서연구에 있어서 간과해서는 안 될 부분이다.

이러한 문제점들이 해결 보완되면 고체전해질을 이용한 전위차센서의 이용과 보급이 확대될 것이다.

## 감사의 글

본 논문을 위한 자료 조사와 기초 실험에 조선대학교 교비가 지원되었기에 감사드립니다.

## 참고 문헌

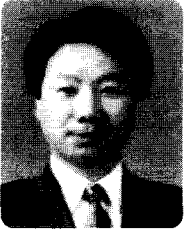
- [1] N. Yamazoe, N. Miura, J. Electroceramics 2, 4, 243-255 (1998).
- [2] M. Holzinger, J. Maier, W. Sitte, Solid State Ionics, 97, 217-225 (1997).
- [3] Y. Yan, Y. Shimizu, N. Miura, and N. Yamazoe, Sensors and Actuators B 20, 81-87 (1994).
- [4] N. Miura, H. Kurosawa, M. Hasie, G. Lu and N. Yamazoe, Solid State Ionics 86-88, 1609-1073 (1996).
- [5] N. Miura, S. Yao, Y. Shimizu, and N. Yamazoe, J. Electrochem. Soc., 139, 1384-1388 (1992).
- [6] F. Qui, L. Sun, X. Li, M. Hirata, H. Suo, B. Xu, Sensors and Actuators B, 45, 233-238 (1997).
- [7] H. Nafe, Solid State Ionics, 93 117-123 (1997).
- [8] Y. C. Zhang, H. Tagawa, S. Asakura, J. Mizusaki, H. Narita, Solid State Ionics, 100, 275-281 (1997).
- [9] H. Fatat, K. Ogino, Sensors and Actuators B, 52, 112-118 (1998).
- [10] T. Kida, K. Shimanoe, N. Miura, N. Yamazoe, Sensors and Actuators B, 75, 179-187 (2001).
- [11] Y. Miyachi, G. Sakai, K. Shimanoe, N. Yamazoe, Sensors and Actuators B, 93, 250-256 (2003).
- [12] C. O. Park, C. Lee, S. A. Akbar, J. Hwang, Sensors and Actuators B, 88, 53-59 (2003).
- [13] J. R. Salgado P. Fabry, Solid State Ionics, 158, 297-308 (2003).
- [14] Y. Gang, K. D. Song, B. S. Joo, J. S. Huh, S. D. Choi, D. D. Lee, Sensors and Actuators B, 102, 20-26 (2004).
- [15] W. S. Noh, L. Satyanarayana, J. S. Park, Sensors 5, 465-472 (2005).
- [16] L. Satyanarayana, W. S. Noh, W. Y. Lee, G. H. Jin, J. S. Park, JKPS 50, 4, 937-940 (2007).

저|자|약|력



성 명 : 이운영

- ◆ 학 력
- 1993년 상명대 화학과 이학사
- 1995년 상명대 대학원 화학과 이학석사
- 2004년 - 현재 전남대 대학원 화학과 박사과정



성 명 : 최용국

- ◆ 학 력
- 1979년 전남대 화학과 이학학사
- 1981년 전남대 대학원 화학과 이학석사
- 1985년 전북대 대학원 화학과 이학박사

- ◆ 경 력
- 1989년 - 현재 전남대학교 화학과 교수



성 명 : 박진성

- ◆ 학 력
- 1985년 연세대 세라믹공학과 공학사
- 1987년 KAIST 재료공학과 공학석사
- 1990년 KAIST 재료공학과 공학박사

- ◆ 경 력
- 1990년 - 1993년 삼성전자반도체 연구소 선임연구원
- 1993년 - 현재 조선대 신소재공학과 교수
- 2007년 - 현재 진랩센서(주) 대표이사

