

A Scientific Approach for Improving Sensitivity and Selectivity of Miniature, Solid-state, Potentiometric Carbon Monoxide Gas Sensors by Differential Electrode Equilibria Mechanism

Jun-Young Park[†], Jihyun Kim, Ka-Young Park, and Eric D. Wachsman*

Department of Advanced Materials Engineering, Sejong University, Seoul 143-747, Korea

*Department of Materials Science and Engineering, University of Florida, Gainesville, Florida 32611, USA

(Received January 9, 2010; Accepted January 15, 2010)

전극평형전위차 가스 센싱 메커니즘을 적용한 일산화탄소 소형 전위차센서의 특성 향상에 관한 연구

박준영[†] · 김지현 · 박가영 · Eric D. Wachsman*

세종대학교 신소재공학과

*플로리다 대학교 재료공학과

(2010년 1월 9일 접수 ; 2010년 1월 15일 승인)

ABSTRACT

Based on the differential electrode equilibria approach, potentiometric YSZ sensors with semiconducting oxide electrodes for CO detection are developed. To improve the selectivity, sensitivity and response-time of the sensor, our strategy includes (a) selection of an oxide with a semiconducting response to CO, (b) addition of other semiconducting materials, (c) addition of a catalyst (Pd), (d) utilization of combined p- and n-type electrodes in one sensor configuration, and (e) optimization of operating temperatures. Excellent sensing performance is obtained by a novel device structure incorporating La_2CuO_4 electrodes on one side and TiO_2 -based electrodes on opposite substrate faces with Pt contacts. The resulting response produces additive effects for the individual La_2CuO_4 and TiO_2 -based electrodes voltages, thereby realizing an even higher CO sensitivity. The device also is highly selective to CO versus NO with minor sensitivity for NO concentration, compared to a notably large CO sensitivity.

Key words : Gas sensor, Carbon monoxide, Titania, La_2CuO_4

1. 서 론

가스센서는 가스 사용 증대로 인한 안전 사고 예방, 공해 차단, 삶의 질 향상 등을 위해 반드시 필요한 제품중의 하나이다. 가스센서는 크게 고체전해질 전기화학 가스센서, 촉매형 연소센서, 반도체형 가스센서 등이 있다.^{1,2)} 그 중 고체전해질 전기화학 가스 센서는 높은 감응성과 선택성으로 가장 많은 연구가 진행되고 있다.^{3,4)} 고체 전해질 전기화학 가스센서는 가스 농도에 따른 두 전극의 전위차를 읽어 들이는 전위차(potentiometric) 가스센서와 일정한 전류를 가해주어 가스의 농도를 측정하는 전류측정(amperometric) 가스센서로 크게 나뉜다. 그 중 전위차 가스센서는 특정한 전류 인가 장치가 필요 없기에 지난

수년간 많은 연구가 이루어졌다.⁴⁻⁶⁾

전기화학적 고체전해질 전위차 센서는 기체의 흐름에서 특정 종류의 기체의 농도를 직접적으로 전기적 신호로 전환한다. 간단한 전위차 가스센서는 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 전해질과 백금(Pt), 금(Au) 감지전극으로 구성된다.^{7,8)} 예를 들어 이산화탄소(CO) 가스센서의 경우 산소(O_2) 존재 하에서 CO 가스의 산화가 Au 전극이 아닌 Pt 전극에서 촉매반응에 의해 열역학적 평형으로 다다른다. 따라서 Pt 전극에서 CO의 산화로 O_2 를 소비하기에 Au 전극보다 더 낮은 P_{O_2} 가 형성되고, YSZ 전해질에 걸쳐서 두 전극에 non-Nernstian 전위차가 형성된다.^{9,10)}

두 개의 다른 반도체 산화물 전극의 non-Nernstian 전위 거동을 설명하기 위해, 학계에서 가장 많은 주목을 받는 감지 메커니즘은 “mixed potential 이론”이다.¹¹⁻¹³⁾ 이 이론은 각 전극에서 발생하는 산화 환원 반응간의 평형 차이로 인하여 두 전극간에 전위차가 형성된다는 것이다.^{9,10)}

[†]Corresponding author : Jun-Young Park

E-mail : jyoung@sejong.ac.kr

Tel : +82-2-3408-3848 Fax : +82-2-3408-4342

예를 들어, 공기 중에 일산화질소 (NO) 가스를 포함하는 기체 혼합물에 노출된 YSZ 전해질의 경우 다음의 반응은 각 전극에서 전극 전위에 영향을 미치게 된다.



즉 O_2 의 환원반응과 NO 가스의 산화반응 속도가 달라지면서 전위차가 발생된다는 것이다. 그러나 NO 가스는 실제 센서의 작동 온도에서 O_2 와 N_2 의 열역학적 평형이 전극에서 항상 이루어지는 것은 아니다.^{14,15)} 또한 실제 배기 가스에는 다수의 추가적인 가스들이 non-Nernstian 거동을 형성할 수도 있다.¹⁵⁾ 추가로 반도체 산화물 전극의 경우 표면형태, 흡-탈착, 그리고 입자 크기로 인한 감지 특성이 변하는 것을 mixed potential 이론으로는 설명이 쉽지 않다.^{6,11)}

이런 현상을 설명하기 위해, 최근 Wachsman은 감지 메커니즘으로서의 “Differential Electrode Equilibria”에 기반을 둔 새로운 과학적 접근 방법을 제안하였다.¹⁵⁾ 이 접근법은 반도체 산화물 전극 흡-탈착 거동뿐만 아니라 서로 다른 전기촉매적 활동에 의한 전압 의존도에 대해 보다 포괄적인 설명을 제공한다. “Differential electrode equilibria”는 같은 기체 흐름에서 두 전극 사이에 이중 반응속도 (heterogeneous kinetics)에 의하여 전기화학적 전위차 (electrochemical potential)가 발생된다는 것이다. 전기화학분야에서 반도체 전극의 전기화학적 전위는 그 전극에서 전자의 페르미 준위와 평형이다. 만약 두 전극이 가스에 노출될 경우 반도체 산화물 전극의 전자 페르미 준위는 금속 전극의 전자 평균 에너지와 달라지게 되어 두 전극 사이에서 전위차가 발생된다. 또한 두 전극의 서로 다른 전기화학적 평형이 기체 흡착으로 인한 열역학적 반응속도 차이에 의해 발생되고, 이는 기체 혼합물에서 특정 기체의 존재를 인지하는 것이 가능하게 되어 센서의 가스 선택성을 크게 향상시킬 수 있다.¹⁷⁻²²⁾

위의 대략적인 이론에 기초하여, CO 가스 감지를 위한 반도체 산화물 전극을 가진 고체상 전위차 YSZ 센서가 개발되었다. 많은 반도체 산화물 (e.g. SnO, ZnO, TiO₂) 등이 고체전해질 센서의 전극 및 반도체형 가스센서로 연구되어 왔다.²³⁻²⁶⁾ 그 중 TiO₂ 기반 센서는 CO 가스에 높은 감지성을 나타내는 반면, La₂CuO₄ 전극은 NO_x 가스에 높은 감지성을 나타내는 것으로 보고 되었다.^{20-22,27,28)} 페로브스카이트 결정구조를 가지는 La₂CuO₄는 이온전자 혼합전도체(mixed ionic-electronic conductor)로서 NO_x 가스에 대해서는 높은 민감도를 보임과 동시에 CO₂나 CO 가스에 대해서는 높은 선택성 때문에 350~600°C에서 NO_x 가스에 대한 가장 매력적인 감지 전극으로 고려되고 있다.^{22,29)} 하지만 최근까지도 가스센서의 선택성, 반응시간,

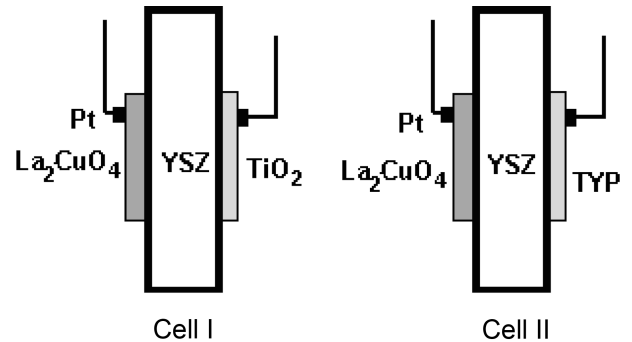


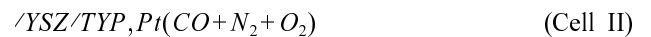
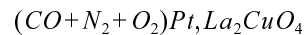
Fig. 1. Cell configuration of potentiometric sensors using La₂CuO₄ and TiO₂-based semiconducting oxide electrodes.

감응성, 가역성, 비용과 같은 모두 특성들을 완전히 수용하지 못하고 있다.

따라서 본 연구에서 이러한 센서의 필수 특성들을 향상시키기 위해 먼저 CO 가스에 크게 반응하는 반도체 산화물을 선택하고, 이에 다른 반도체 산화물을 첨가하여 선택성을 향상 시키며, Pd 촉매를 첨가하여 반응시간과 감지성을 향상 시킨다. 또한 한 개의 센서 구조에 p-와 n-타입 전극을 결합하여 가스 선택성을 향상 시키고자 하였다. 이에 대한 자세한 내용은 이전 논문에서 상세히 설명되어 있다.^{27,28)} 또한 이번 연구는 단일 센서의 전극이 La₂CuO₄와 TiO₂ (Cell I) 또는 복합 TiO₂ 전극 (Cell II) 일 때 NO와 CO를 동시에 따로따로 감지할 수 있는 지, 그리고 어떤 감지 특성을 보이는지 등의 연구도 진행되었다.

2. 실험방법

Fig. 1에 있는 것처럼 La₂CuO₄와 TiO₂ 감지 전극을 기반으로 한 YSZ 전해질 전위차 전기화학 CO 센서가 연구되었다.



여기서 TYP는 TiO₂(anatase, 99.9%, Alfa Aesar, USA), Y₂O₃(99.99%, Alfa Aesar), Pd(99.99%, Alfa Aesar)를 85:10:5의 질량 비율로 섞은 복합 전극이다. Fig. 2는 YSZ 전위차 센서의 구조이다. YSZ 기판 (1 cm×2 cm×0.1 mm 두께)은 테이프캐스팅된 전해질을 Marketech International (Ceraflex, USA) 에서 구입하였고, TiO₂ (anatase), Y₂O₃, Pd, 분말은 Alfa Aesar로부터 구입되었다. La₂CuO₄ 분말은 자동점화 분말연소법(auto-ignition powder synthesis)에 의해 자체적으로 합성되었다.³⁰⁾ 먼저 La(NO₃)₃·5H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O, 그리고 Cu(NO₃)₂·3H₂O(Alfa Aesar, 99.99%)

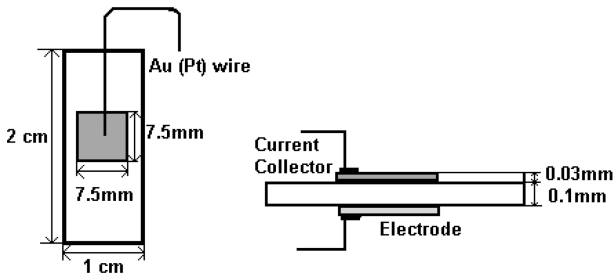


Fig. 2. The device structure of potentiometric sensors.

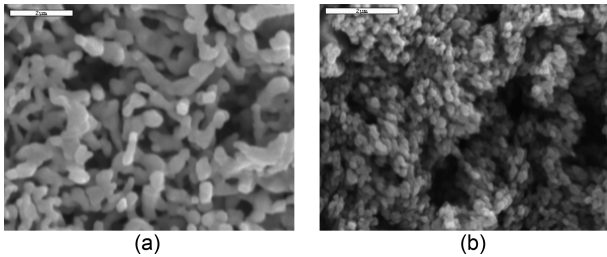


Fig. 3. The SEM micrograph of the thick film deposited on an YSZ substrate. (a) La_2CuO_4 electrodes; (b) TiO_2 electrodes.

질산염들은 초순수물에 용해되었고, 0.098의 비율로 구연산이 적절히 추가되었다. 용액의 온도가 증가하자 질산염이 녹아있는 용액은 젤(gel) 상태로 바뀌다가 갑작스럽게 열이 발생하면서 재(ash) 상태로 변한다. 결과물은 결정구조를 이루기 위해 800°C 에서 4시간 동안 소결되었다.

TYP, TiO_2 , La_2CuO_4 전극들은 YSZ 전해질 양측에 스크린프린트 되었고, 125°C 건조된 후 700°C 에서 소결되었다. 이후 Pt 선을 각 전극에 Pt 잉크와 함께 붙인 후 전극과 같은 조건으로 열처리 되었다. 생성된 센서 전극 특성을 분석하기 위해 상, 미세구조, 표면적 등이 XRD (Philips APD 3720), SEM (JSM-35CF JEOL), BET (Quantachrome Corporation)에 의해 각각 조사되었다.

CO에 대한 센서들의 선택성, 민감성, 응답시간, 환원성은 다양한 온도에서 CO 농도를 변화 시키면서 연구 되었다. 3%의 O_2 와 H_2O 를 함유한 고순도 질소가스 (99.999%)를 250 sccm의 총 유동속도에서 CO의 농도를 변화시키면서 운반하는 가스로 사용했다. 센서 신호는 디지털 멀티미터 (Keithley 2000)로 측정되었고 LabView 프로그램을 통해 컴퓨터에 자동적으로 기록되었다.

3. 결과 및 고찰

센서의 감지특성을 조사하기 전에 감지전극의 물리학적 특성이 SEM과 BET에 의해 조사되었다. Fig. 3은 스크린프린팅을 통해 YSZ 기판에 증착된 La_2CuO_4 와 TiO_2 감지 전극의 SEM 미세구조 사진이다. TiO_2 분말은 $0.1\sim 0.3\ \mu\text{m}$ 의 크기와 $3\sim 5\ \text{m}^2\text{g}^{-1}$ 의 표면적을 갖는 구형 입자인 반면, La_2CuO_4 입자는 $0.15\ \mu\text{m}$ 이하의 평균크기와

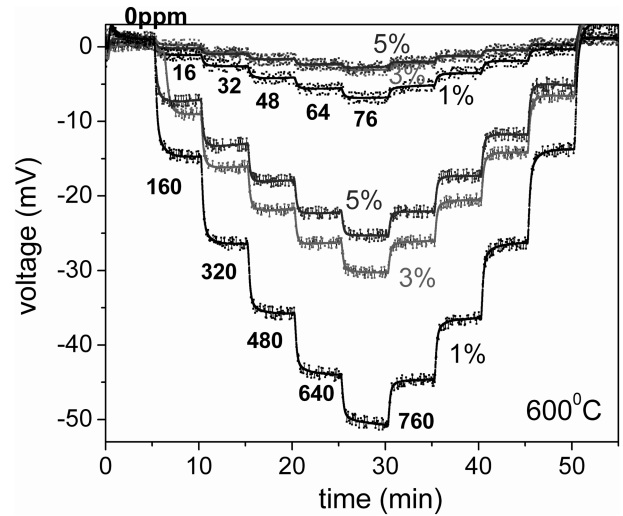


Fig. 4. Voltage response to CO gas at different ranges of O_2 concentration as a function of time at 600°C in Cell I.

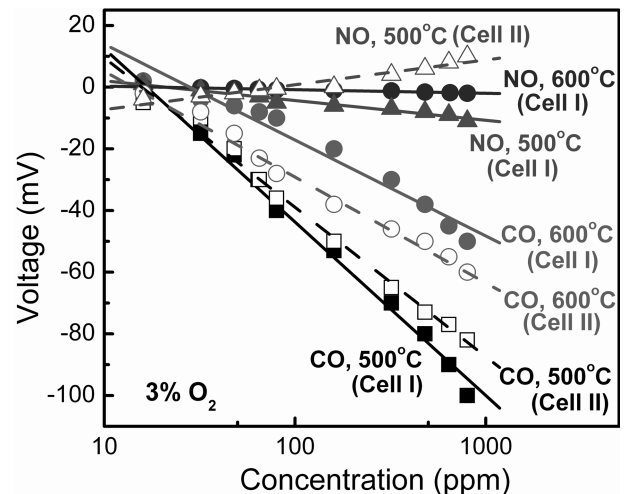


Fig. 5. Voltage response of Cell I (closed symbol) and II (open symbol) as a function of CO and NO concentration at 500 and 600°C .

$16.7\ \text{m}^2\text{g}^{-1}$ 이하의 표면적으로 매우 미세한 미세구조를 나타낸다. 또한, 자동-점화 분말합성법을 통해 준비된 La_2CuO_4 전극내의 초미세 입자들은 각질이 일어난 듯한 형상으로 결합되어 있다. Y_2O_3 와 Pd이 첨가된 TYP 복합전극은 미세구조에 있어서 TiO_2 전극과 큰 차이가 보이지 않았다.

먼저 YSZ 전해질 전위차 CO 가스센서는 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 에서 CO와 NO 가스의 민감도와 선택도의 관점에서 각각 연구되었다. Fig. 4는 Cell I의 600°C , $10\sim 1,000\ \text{ppm}$ CO 농도에서 감지 특성을 보여준다. 그림에서 보는 것처럼 센서는 상당한 가역성과 함께 높은 출력 전압을 보여준다. 또한 센서의 반응 과 복구 시간은 약 30초 이내로 매우 자발적이다. 이러한 높은 감지특성은 CO 가스에 대한 La_2CuO_4 와 TiO_2 전극의 초미세 입자 크기로 인한 반응

Table 1. Sensitivities for NO and CO of Potentiometric Sensors with La₂CuO₄ and TiO₂-based Semiconducting Oxide Electrodes

Cell	Electrodes	CO sensitivity	NO sensitivity	Temperature (°C)
		(mV/log [CO,ppm])	(mV/log [NO,ppm])	
I	La ₂ CuO ₄ /	-56.24	-6.40	500
	YSZ/TiO ₂	-31.54	-1.15	600
II	La ₂ CuO ₄ /	-48.45	8.06	500
	YSZ/TYP	-34.29	1.58	600

면적의 증가 때문으로 판단된다.^{30,31)} 또한 p-type 반도체 La₂CuO₄ 전극의 (+) 전압 값과 n-type 반도체 TiO₂ 전극의 (-) 전압 값의 합 효과로 인하여 더욱 증가된 감응성이 나타난 것으로 판단된다.^{27,28)} 동일한 특성이 La₂CuO₄와 TYP 전극으로 구성된 Cell II에서도 관찰되었다.

Fig. 5는 500~600°C에서 0~1,000 ppm CO와 NO 농도에 대한 Cell I과 Cell II의 감응성을 보여준다. 두 센서 모두 가스 측정 범위 내에서 감지 특성은 가스 농도와 더불어 직선적으로 증가하는 경향을 보이며, 온도 증가에 따라 감응성은 감소하는 특성을 보인다. 이는 고온에서 CO 가스의 증가된 촉매적 산화반응(catalytic oxidation)에 의해 전극 표면에서 CO 가스의 흡착(adsorption) 특성이 감소하였고, 반응에 의해 생성된 전자들이 전도대 (conduction band)로 여기 (excited) 되면서 센서 출력 값이 감소한 것으로 판단된다.^{6,22,29)}



온도에 따른 두 센서의 감응성은 Table 1에 정리되었다. 온도 500°C와 600°C에서 TiO₂/La₂CuO₄ 전극으로 구성된 Cell I의 감응성은 각각 -56.24와 31.54 mV/log [CO, ppm] 이고, TYP/La₂CuO₄ 전극으로 구성된 Cell II의 감응성은 각각 -48.45와 -34.29 mV/log [CO, ppm] 이었다. 즉 Cell I은 높은 온도에서 더 좋은 성능을 보인 반면, Cell II는 상대적으로 낮은 온도에서 더 좋은 성능을 나타내었다.

센서들의 NO 가스에 대한 선택성도 연구 되었고, Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보는 것처럼 Cell I과 II는 CO 가스에 대해서는 매우 높은 감응성을 나타내었고, NO 가스에 대한 선택성도 매우 높았다. 이러한 결과는 단일 가스센서로도 여러 가스들, 즉 CO, NO, NO₂를 동시에 측정할 수 있다는 점에서 그 의의가 크다. 예를 들어, TiO₂, WO₃, La₂CuO₄ 전극으로 단일 센서로 제조 할 경우 각각의 전극은 CO, NO₂, NO 가스들을 가스간의 적은 간섭하에서 500~600°C에서 간단한 전압 출력 값으로 각각의 가스 농도를 측정 해 낼 수 있다. 또 하나의 매력적인 특징은 Cell I은 백금과 같은 귀금속 전류 집전체를 사용하지 않고도 CO 가스에 대한 높은 감응성과 NO 가스에 대한

선택성을 나타내었다 (동일한 결과로 결과는 생략됨). 이는 차후 백금과 같은 귀금속 잉크를 사용한 전류 집전체가 필요하지 않게 되어 저렴한 가스센서를 생산 할 수 있다는 점에서 의의가 크다.

4. 결 론

반도체 산화 재료들을 전극으로 하는 YSZ 고체 전해질 전기화학 전위차 CO 가스센서가 연구되었다. 반도체 산화 재료로는 CO 가스에 대한 높은 감응성을 보이는 TiO₂ 기반 전극(TiO₂, TYP)과 NO_x 가스에 대해 높은 감응성을 나타내는 La₂CuO₄ 전극이 사용되었다. 가스센서들은 가스 농도와 더불어 전압 값은 직선적으로 증가하는 경향을 보였으며, 온도 증가에 따라 감소하는 경향을 보였다. 온도 500°C와 600°C에서 TiO₂/La₂CuO₄ 전극으로 구성된 Cell I의 감응성은 각각 -56.24와 31.54 mV/log [CO, ppm] 이고, TYP/La₂CuO₄ 전극으로 구성된 Cell II의 감응성은 각각 -48.45와 -34.29 mV/log [CO, ppm] 이었다. 또한 Cell I과 II는 CO 가스에 대해서는 매우 높은 감응성을 나타내었고, NO 가스에 대한 선택성도 매우 높았다. 이러한 결과는 단일 가스센서로도 여러 가스들, 즉 CO, NO, NO₂를 동시에 측정할 수 있다는 점에서 그 의의가 크다.

REFERENCES

1. P. T. Moseley, "Solid State Gas Sensors," *Mea. Sci. Technol.*, **8** 223-37 (1997).
2. R. Mukundan and F. Garzon, "Electrochemical Sensors for Energy and Transportation," *Electrochem. Soc. Interface*, **13** 30-5 (2004).
3. A.-M. Azad, S. A. Akbar, S. G. Mhaisalkar, L. D. Birkefeld, and K. S. Goto, "Solid-State Gas Sensors: A Review," *J. Electrochem. Soc.*, **139** 3690-704 (1992).
4. A.-M. Azad and E. D. Wachsman, "Solid State Chemical Sensors for CO," pp. 455 in Proceedings of the 208th Meeting of the Electrochemical Society, Solid State Ionic Devices II, Edited. E. D. Wachsman, W. Weppner, E. Traversa, M. Liu, P. Vanysek, and N. Yamazoe, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 2001.
5. N. Li, T. C. Tan, and H. C. Zheng, "High Temperature Carbon Monoxide Potentiometric Sensor," *J. Electrochem. Soc.*, **140** 1068-73 (1993).
6. J. Yoo, S. Chatterjee, F. M. Van Assche, and E. D. Wachsman, "Influence of Adsorption and Catalytic Reaction on Sensing Properties of a Potentiometric La₂CuO₄/YSZ/Pt Sensor," *J. Electrochem. Soc.*, **154** J190-5 (2007).
7. H. Okamoto, H. Obayashi, and T. Kudo, "Carbon Monoxide Gas Sensor Made of Stabilized Zirconia," *Solid State Ionics*, **1** 319-26 (1980).
8. N. Yamazoe and N. Miura, "Gas Sensors Using Solid Electrolytes," *Mater. Res. Soc. Bull.*, **24** 37-43 (1996).

9. H. Okamoto, H. Obayashi, and T. Kudo, "Carbon Monoxide Gas Sensor Made of Stabilized Zirconia," *Solid State Ionics*, **1** 319-26 (1980).
10. N. Miura, G. Y. Lu, and N. Yamazoe, "Progress in Mixed-Potential Type Devices Based on Solid Electrolyte for Sensing Redox Gases," *Solid State Ionics*, **136-7** 533-42 (2000).
11. E. D. Bartolomeo, M. L. Grilli, and E. Traversa, "Sensing Mechanism of Potentiometric Gas Sensors Based on Stabilized Zirconia with Oxide Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, **151** H133-9 (2004).
12. N. Yamazoe and N. Miura, "Potentiometric Gas Sensors for Oxidic Gases," *J. Electroceram.*, **2** 243-55 (1998).
13. Shimizu, H. Nishi, H. Suzuki, and K. Maeda, "Solid-State NO_x Sensor Combined with NASICON and Pb-Ru-Based Pyrochlore-Type Oxide Electrode," *Sens. Actuators B*, **65** 141-43 (2000).
14. R. Mukundan, E. Brosha, D. Brown, and F. Garzon, "A Mixed-Potential Sensor Based on a Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} Electrolyte and Platinum and Gold Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, **147** 1583-88 (2000).
15. E. D. Wachsman and P. Jayaweera, "Selective Detection of NO_x by Differential Electrode Equilibria," pp. 298 in Proceedings of the 208th Meeting of The Electrochemical Society, Solid State Ionic Devices II – Ceramic Sensors, Edited. E. D. Wachsman, W. Weppner, E. Traversa, M. Liu, P. Vanysek, and N. Yamazoe, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 2001.
16. E. D. Wachsman and P. Jayaweera, "Solid State Electrochemical Cell for Measuring Components of a Gas Mixture and Related Measurement Method," Filed May 7, 1996 U. S. Patent No. 08/646,448.
17. B. M. White, E. Macam, F. M. Van Assche, E. Traversa, and E. D. Wachsman, "A Theoretical Framework for Prediction of Solid State Potentiometric Gas Sensor Behavior," *ECS Trans.*, **3** 179-94 (2006).
18. M. L. Grilli, E. Di Bartolomeo, and E. Traversa, "Electrochemical NO_x Sensors Based on Interfacing Nanosized LaFeO₃ Perovskite-Type Oxide and Ionic Conductors," *J. Electrochem. Soc.*, **148** H98-102 (2001).
19. Elisabetta Di Bartolomeo, Maria Luisa Grilli, Jong Won Yoon, and Enrico Traversa, "Zirconia-Based Electrochemical NO_x Sensors with Semiconducting Oxide Electrodes," *J. Am. Ceram. Soc.*, **87** 1883-89 (2004).
20. F. M. Van Assche and E. D. Wachsman, "Isotopically Labeled Oxygen Studies of the NO_x Exchange Behavior of La₂CuO₄ to Determine Potentiometric Sensor Response Mechanism," *Solid State Ionics*, **179** 2225-33 (2008).
21. F. M. Van Assche, J. C. Nino, and E. D. Wachsman, "Infrared and X-ray Photoemission Spectroscopy of Adsorbates on La₂CuO₄ to Determine Potentiometric NO_x Sensor Response Mechanism," *J. Electrochem. Soc.*, **155** J198-J204 (2008).
22. B. White, E. Traversa, and E. D. Wachsman, "Investigation of La₂CuO₄/YSZ/Pt Potentiometric NO_x Sensors with Electrochemical Impedance Spectroscopy," *J. Electrochem. Soc.*, **155** J11-6 (2008).
23. K. Fukui and M. Nakane, "CO Gas Sensor Based on Au-La₂O₃ Loaded SnO₂ Ceramic," *Sensors Actuators B*, **25** 486-90 (1995).
24. D. H. Yoon, J. H. Yu, and G. M. Choi, "CO Gas Sensing Properties of ZnO-CuO Composite," *Sensors Actuators B*, **46** 15-23 (1998).
25. L. D. Birkefeld, A.-M. Azad, and S. A. Akbar, "Carbon Monoxide and Hydrogen Detection by Anatase Modification of Titanium Dioxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** 2964-68 (1992).
26. S. A. Akbar and L. B. Younkman, "Sensing Mechanism of a Carbon Monoxide Sensor Based on Anatase Titania," *J. Electrochem. Soc.*, **144** 1750-3 (1997).
27. J.-Y. Park, S.-J. Song, and E. D. Wachsman, "Highly Sensitive and Selective Miniaturized Potentiometric CO Sensors with Titania-based Sensing Materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, In print.
28. J.-Y. Park, A.-M. Azad, S.-J. Song, and E. D. Wachsman, "Titania-based Miniature Potentiometric Carbon Monoxide Gas Sensors with High Sensitivity", *J. Am. Ceram. Soc.*, In print.
29. B. White, S. Chatterjee, E. Macam, and E. D. Wachsman, "Effect of Electrode Microstructure on the Sensitivity and Response Time of Potentiometric NO_x Sensors," *J. Am. Ceram. Soc.*, **91** 2024-31 (2008).
30. G. Martinelli, M. C. Carotta, E. Traversa, and G. Ghiotti, "Thick-Film Gas Sensors Based on Nano-Sized Semiconducting Oxide Powders," *MRS Bulletin*, 30-36 (1999).
31. C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, and N. Yamazoe, "Grain Size Effects on Gas Sensitivity of Porous SnO₂-Based Elements," *Sensors Actuators B*, **3** 147-55 (1991).