

나시콘 전류검출형 NO₂ 센서의 성능개선

Improvement of Sensing Performance on Nasicon Amperometric NO₂ Sensors

김귀열^{1,a}
(Gwi Yeol Kim^{1,a})

Abstract

Many electrochemical power devices such as solid state batteries and solid oxide fuel cell have been studied and developed for solving energy and environmental problems. An amperometric gas sensor usually generates sensing signal of electric current along the proportion of the concentration of target gas under the condition of limiting current. For narrow variations of gas concentration, the amperometric gas sensor can show higher precision than a potentiometric gas sensor does. In additional, cross sensitivities to interfering gases can possibly be mitigated by choosing applied voltage and electrode materials properly. In order to improve the sensitivity to NO₂, the device was attached with Au reference electrode to form the amperometric gas sensor device with three electrodes. With the fixed bias voltage being applied between the sensing and counter electrodes, the current between the sensing and reference electrodes was measured as a sensing signal. The response to NO₂ gas was obviously enhanced and suppressed with a positive bias, respectively, while the reverse current occurred with a negative bias. The way to enhance the sensitivity of NO₂ gas sensor was thus realized. It was shown that the response to NO₂ gas could be enhanced sensitivity by changing the bias voltage.

Key Words : Solid state, Amperometric NO₂ sensor, Sensitivity, Bias voltage

1. 서론

오늘날 우리는 지구의 온난화, 오존의 파괴, 이산화탄소 농도의 증가, 산성비, 열대림의 감소, 해양 오염 등 자주 접하는 지구환경문제들이다[1].

경제성장과 더불어 농촌에서 도시로 인구의 유입과 생산설비의 집중 및 생활필수품의 수송에 따른 자동차의 보급이 급증하였다. 그동안 공장에서 배출되던 SO₂ 가스로부터 자동차의 배기가스에 의한 NO₂가스가 대기오염의 주범이 되었다[1,2].

우리는 대기환경이나 작업환경을 쾌적하고, 양호하게 보전·관리하기 위해서는 환경오염의 원인으로 되는 유독가스나 악취성분의 농도를 정확하게 파악할 필요가 있다[2,3,8].

가스센서는 혼합기체 중으로 부터 검출종류로 되는 가스를 선택적으로 검지하고, 기전력이나 전류 혹은 흡광도등 형태의 신호로서 검출량을 출력하는 장치이다. 이 센서는 표시기록장치, 경보장치나 제어장치에 연동하는 형태로서 여러 종류의 기기와 조합시켜 실용화되고 있다[3-5].

화학센서는 기체성분의 센서재료로의 흡착 또는 센서재료와의 반응이며, 화학적인 상호작용을 이용하고, 소형이면서 저렴하지만 선택성, 감도, 안정성등을 개선하기 위하여 센서감도, 다양한 재료의 탐색 등 활발한 연구가 진행되고 있다. 고체전해질을 사용한 가스센서는 기전력검출방법과 전류검출방법으로 나누어진다[4-6].

나시콘(NASICON)은 높은 sodium ion 도전성을 지니고 있으므로 고체전해질 센서로의 응용예가 다수 보고되고 있다[4,5,9,10].

지금까지 고체전해질을 사용한 소형의 NO_x센서에 대한 보고가 있지만, 보다 검출정도와 안정성을

1. 울산대학교 전기전자정보시스템공학부
(울산시 남구 무거2동 산29)

a. Corresponding Author : gwiyel@ulsan.ac.kr

접수일자 : 2007. 8. 21

심사완료 : 2007. 9. 12

높일 수 있는 전류 검출형 센서에 대한 연구는 적은 편이다[6,7].

따라서 본 보고에서는 고상반응법으로 제조한 고체 전해질인 NASICON을 사용하여, 고감도이며 높은 정도를 갖는 전류 검출형 센서를 제작하고, 그 특성을 분석하고자 한다.

즉 제작한 센서소자를 NO₂가스 분위기 중에서 연속운전을 하면 시간의 경과와 더불어 센서감도가 서서히 저하하여 가는 것을 알았다. 더욱 이와 같은 센서감도의 저하를 방지하기 위하여 정기적으로 역 바이어스를 인가하여 감도저하의 원인으로 된다고 생각되는 검지극의 생성물(NaNO₂)을 분해 처리함으로써 센서의 NO₂가스 감도를 일정하게 유지할 수 있다는 것을 알았다.

따라서 이 방법은 방법이 번거롭고, 전해처리시의 검지극전위의 관찰이 필요하다.

그런데 이와 같은 가스검지와 검지전극 생성물의 전해 처리를 한층 간단히 하기 위하여 인가전위를 교류로 한 경우의 실험을 하였다. 이와 같은 작동으로 응답전류나 가스센서 감도의 시간에 따른 변화를 조사하였다.

또 본 연구에서는 센서소자의 연속실험을 통해 센서감도의 시간에 따른 변화를 분석함과 동시에 검지전극의 반응 생성물의 양과 센서감도의 연관성을 분석하였다.

2. 실험

나시콘(NASICON)은 합성원료로서 Na₃PO₄와 ZrSiO₄를 사용하여, 고상반응법에 의하여 가장 이온도전율이 높다고 보고되고 있는 Na₃Zr₂Si₂PO₁₂을 합성하였다.

Na₃PO₄와 ZrSiO₄은 1:2의 몰비(mole ratio)로서 혼합한 후, 용매로서 에탄올을 사용하여 지르코니아볼로서 혼합분쇄를 24시간동안 하였다. 건조를 한 후에는 혼합 파우더를 온도 1,125 °C의 고온에서 11시간동안 하소를 하였으며, 하소를 한 후의 분말은 유발에서 손으로 200 mesh이하의 크기로 분쇄하였다. 이 분말은 디스크(disk)성형기에서 2 ton/cm²의 압력으로 일축 가압 성형하였다.

이 전구체 디스크는 Na₃PO₄의 분말밴드를 사용하여 온도 1,220 °C에서 14시간 동안 본 소성을 통해 실험용 시편으로 제작하였다.

그리고 센서소자 제작은 그림 1과 같이 나시콘의 디스크에 금 페이스트(paste)를 사용하여 검지전극(WE), 대전극(CE) 및 참조 전극(RE)을 연결하여 건조기에서 건조를 실시한 후, 700 °C의 온도에서 30분의 시간동안 소성하여 센서소자로서 사용하였다.

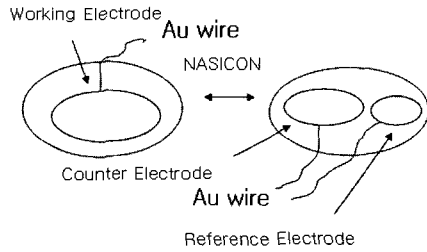


그림 1. 가스센서소자.

Fig. 1. Solid electrolyte gas sensor.

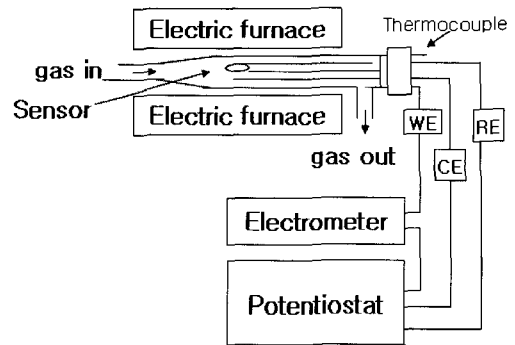


그림 2. 실험장치.

Fig. 2. Experimental apparatus.

센서성능의 측정은 그림 2에서 보는 바와 같이 센서소자를 소자 홀더(holder)에 연결하여, 전기로 중의 석영 유리관가운데에 장착하였다. 가스의 유량제어는 유량계를 사용하였고, 검지전극의 전위는 potentiostat (Hokuto Denko, HA-301)를 사용하여 참조전극에 대하여 일정하게 제어하고, 이 상태에서 검지전극과 대전극과의 사이에 흐르는 전류는 일렉트로메타(Electrometer, TR8652)를 이용하여 센서신호로 측정했다. 그리고 가스센서의 감도는 검지가스중의 전류와 공기 중의 전류 차로서 표시했다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 제작한 센서소자를 작동온도 150 °C, 검지전극 전위 -150 mV에서 작동시킬 때 응답전류와 NO₂농도의존성을 나타낸다. 응답전류는 0.3 ppm NO₂ 가스농도까지 비례관계를 나타내고 있다. 0.2 ppm NO₂ 가스농도에 대하여 90 % 응답시간은 125초, 90 %회복시간은 85초였다. 그리고 그림 4는

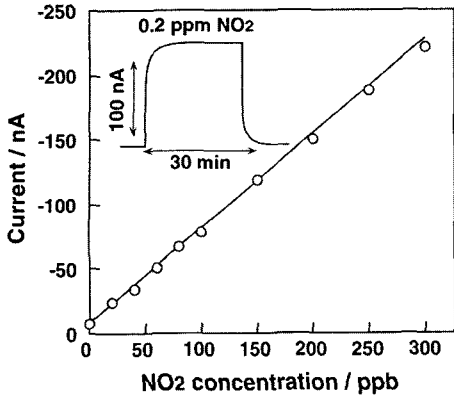


그림 3. 응답전류의 NO₂가스 농도의존성.
Fig. 3. Response current on NO₂ gas concentration.

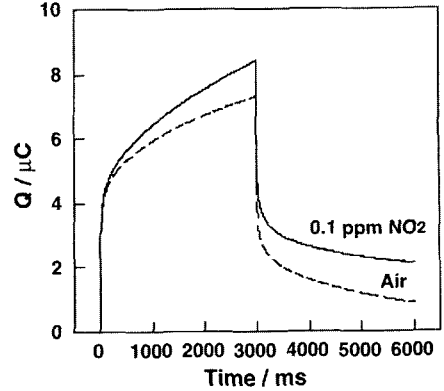


그림 5. 전하량과 시간의 관계.
Fig. 5. Relation of charge and time.

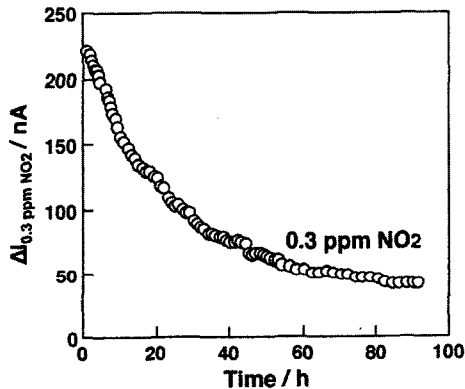


그림 4. 센서감도의 시간에 따른 특성변화.
Fig. 4. Stability of response current on time.

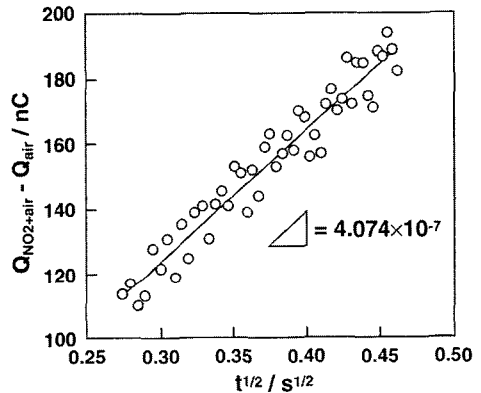


그림 6. 전하량 변동과 시간의 관계.
Fig. 6. Relation of charge alteration and time.

0.3 ppm NO₂ 가스농도에서 시간의 변화에 따른 센서감도의 변화를 나타내는데, 초기에 비교적 급격히 감소한 후, 이어서 어느 정도 시간이 지난 후에 센서감도의 감소가 완만해 지는 것을 알 수 있다. 본 소자는 8시간 연속작동 후에 감도는 82.9%까지 감소하였다.

그림 5는 작동온도 150 °C에서 합성공기(전기량:Q_{air} 라 칭함) 및 0.1 ppm NO₂가스를 포함한 합성공기(전기량:Q_{NO₂+air} 라 칭함)중에서 시간에 따른 전하량의 변화를 보여주고 있다. 센서의 자연전위로부터 -150 mV로 변화시켜, 그 후에 관찰된 감쇄전류를 전기량으로 관찰했다.

그림 6은 Anson plot을 나타내는데, 가로축은 시간(t^{1/2})을, 세로축은 0.1 ppm NO₂가스를 포함한 합성공기(Q_{NO₂+air})로부터 합성공기(Q_{air})의 값의

차이인 전하량을 나타낸다. 즉

$$Q=2 \ell I_{lim} t^{1/2} / (\pi D)^{1/2}$$

이 식으로부터 Q와 t^{1/2}인 곡선의 기울기는 최소 이송법에 의하여 구한 결과 4.074×10⁻⁷ 을 나타내었다. 또한 이식으로부터 확산경로의 길이는 256 μm를 계산해 볼 수 있다.

그림 7은 3상 계면에서 축적하는 센서감도비와 생성물의 양과의 관계를 조사했다. 이 그림에서 세로축은 연속작동전의 NO₂가스의 센서감도를 1로 한 센서감도비로서 표시하고, 가로축은 검지전극 반응에 의한 생성물은 모두 NaNO₂ 로 되는 것으로 하여 평균한 생성물량으로 표시했다.

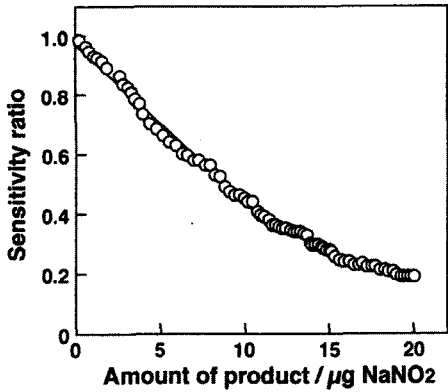


그림 7. 센서감도비와 생성물의 관계.
Fig. 7. Relation of sensitivity ration and product.

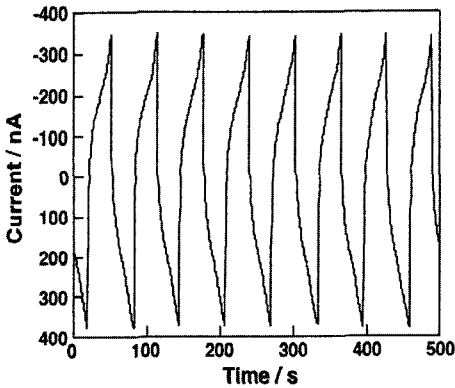


그림 8. 교류인가전위와 응답전류 파형.
Fig. 8. Response current on applied ac potential.

그 결과 센서의 NO₂감도는 반응생성물에 NaNO₂가 축적함으로서 NO₂감도가 저하하는 원인으로 되어 금(Au)전극상의 흡착 NO₂의 확산거리가 길어지거나 혹은 흡착 NO₂의 확산속도가 늦어지는 것으로 사료된다.

센서의 NO₂감도의 시간에 따른 변화를 개선하기 위하여 인가전위를 주기적으로 변화시키는 작동 법에 대하여 검토했다.

그림 8은 전위의 주사범위는 -200 mV에서 +200 mV로 설정하고, 상승속도는 13.3 mV/s로 하여 주기를 60초의 조건에서 작동온도 150 °C, 0.1 ppm NO₂중에서 응답 전류 값을 측정하였다. 이 작동 모드에 대하여 응답 환원전류파형을 표시하고 있다. 거의 대조적인 환원전류와 산화전류가 관찰된다.

그림 9는 0.1 ppm NO₂가스 중에서 피크 전류 값의 시간변화를 표시하고 있다. 이 그림에서 표시한

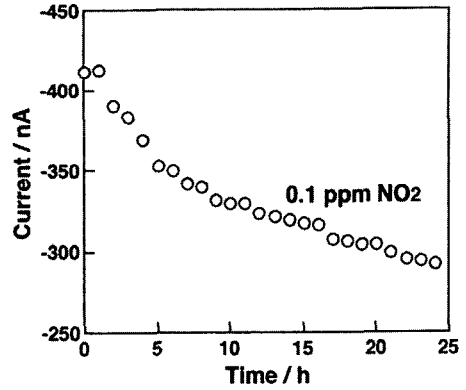


그림 9. 피크전류의 시간의존성.
Fig. 9. Time dependance of peak current.

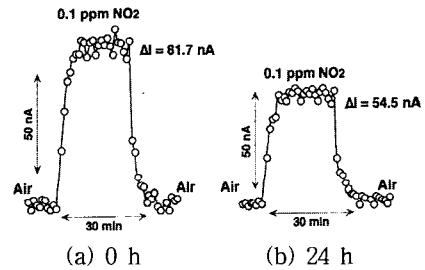


그림 10. 인가 전위 후 시간경과에 따른 감도변화.
Fig. 10. Change of sensor sensitivity(after applied potential).

것처럼 피크 전류 값은 시간의 경과에 따라 감소하는 것을 알았다. 이 전류 값의 감소가 센서의 NO₂감도의 감소에 의한 것인지 혹은 기본 전류 값의 감소에 의한 것인지를 조사하기 위하여 연속측정전후에서의 센서의 NO₂ 센서감도를 조사했다.

그림 10은 연속측정전후에서 0.1 ppm NO₂가스에 대한 응답곡선을 표시하고 있다. 이 그림에서 표시하는 바와 같이 연속 측정 전에는 0.1 ppm NO₂가스에 대한 감도는 81.7 nA 였지만, 24시간 경과 후에는 54.5 nA 까지 감소하였다.

그림 9에서 연속측정중의 피크 전류 값의 감소는 센서감도의 감소와 기본 전류 값의 감소 모두가 기인하는 것으로 생각된다. 기본 전류 값이 비교적 큰 것은 전위를 상승시키기 때문에 용량성의 전류가 포함되어 있기 때문이라고 생각된다.

이 작동모드에서 센서감도가 감소한 원인을 조사하기 위하여 24시간 연속측정종료 후의 센서를 chronopotentiometry 로 조사했다.

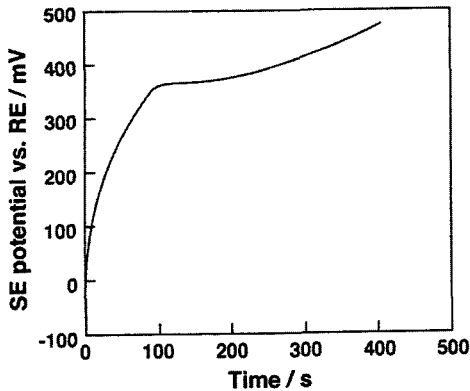


그림 11. 전위차의 시간의존성(2시간작동).
Fig. 11. Time dependance of potential(after 2 hour).

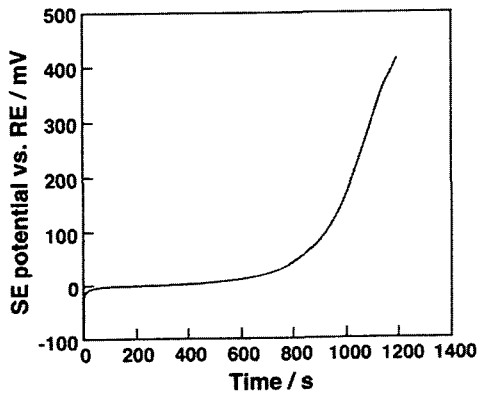


그림 12. 전위차의 시간의존성(24시간작동).
Fig. 12. Time dependance of potential(after 24 hour).

그림 11은 측정온도 150 °C, 전해전류 +500 nA, 0.1 ppm NO₂가스분위기에서 하였다. 보통 그림 12에 표시되는 것처럼 0~+20 mV부근에서 보이는 NaNO₂의 분해에 기인하는 현상이 보이지 않고, +350~+400 mV부근에서 NaNO₃의 분해에 기인하는 현상만 보였다.

이 결과로부터 +200 mV까지 산화전위를 올리는 것에 의하여 검지전극 반응에 의하여 생성한 NaNO₂는 효율적으로 전해되었으므로 동시에 조금 생성하는 NaNO₃는 전해되지 않고 3상 계면에 남아서 축적되기 때문에 센서의 감도가 감소했다고 생각된다.

이로부터 산화전위는 NaNO₂만이 아니고, NaNO₃도 분해가능 전위까지 상승시켜야만 한다. 그림 11의 chronopotentiogram 으로부터 다음의 주사범위를

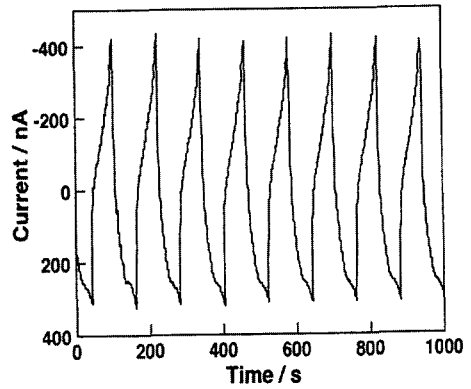


그림 13. 인가교류전위와 응답전류변화.
Fig. 13. Change of response current on applied ac potential.

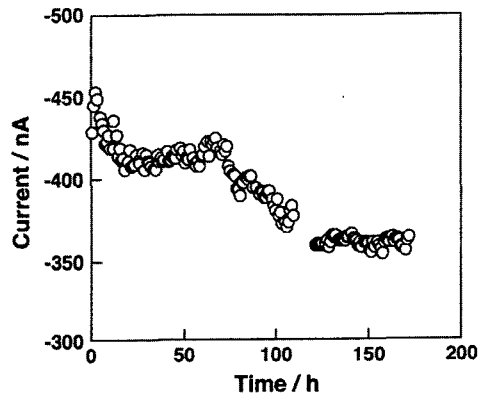


그림 14. 피크전류의 경시변화.
Fig. 14. Change of peak current.

-200 mV에서 +400 mV로 하여 실험하였다.

전위의 주사범위를 -200 mV에서 +400 mV까지로 하고, 작동온도는 150 °C, 상승속도 10 mV/s 로 하여 주기를 120초의 조건에서 0.1 ppm NO₂중에서 응답전류를 측정하였다.

그림 13은 작동온도 150 °C, 전위 -200 mV에서 +400 mV까지 0.1 ppm NO₂중에서 응답전류파형을 표시하고 있다.

그림 14는 0.1 ppm NO₂중에서 피크 전류 값의 시간에 따른 변화를 표시하고 있다. 연속적인 전류 값의 감소는 없었지만 실험의 초기와 70~100시간에 걸쳐서 전류 값의 감소가 보였다. 이 전류 값의 감소가 NO₂감도의 저하에 의한 것인지 혹은 기본 전류 값의 전하인 것인지를 조사하기 위하여 연속 측정전후에서의 센서의 NO₂센서감도를 조사했다.

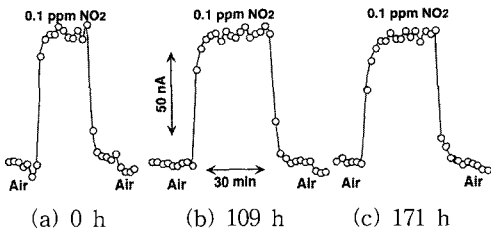


그림 15. 작동시간별 감도변화.
Fig. 15. Change of sensor sensitivity.

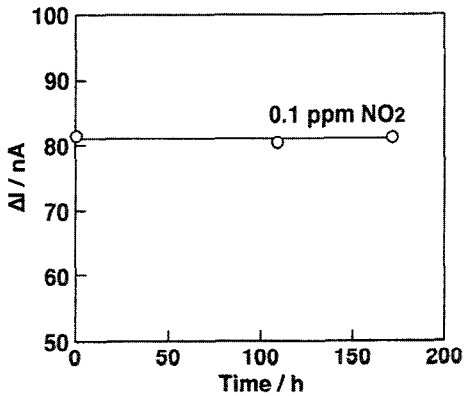


그림 16. 센서감도의 안정성.
Fig. 16. Stability of sensor sensitivity.

그림 15는 각 시간 작동후의 0.1 ppm NO₂에 대한 응답곡선을 나타내고 있는 데, 감도의 변화가 거의 없이 일정함을 알 수 있다.

그림 16은 0.1 ppm NO₂가스 중에서 센서소자를 171시간 연속작동을 시켜도 센서감도가 거의 변화하지 않고, 일정함을 알 수 있다. 따라서 산화전위를 +400 mV 까지 상승시키므로서 NaNO₃도 효율적으로 전해시켜, 검지전극 계면에 생성물이 축적되지 않기 때문에 NO₂센서감도가 장시간에 거의 일정하게 유지된다.

4. 결론

제작한 나시콘 NO₂가스 센서소자를 이용하여, 작동온도 150 °C, 0.1 ppm NO₂ 가스 중에서 전위 -200 mV에서 +400 mV까지 연속적인 전위를 공급한 결과, 센서소자를 171시간 연속작동을 시켜도 센서감도가 거의 변화하지 않고, 일정함을 알 수 있다.

산화전위를 +400 mV 까지 상승시키므로서 NaNO₃도 효율적으로 전해시켜, 검지전극 계면에 생성물이 축적되지 않기 때문에 NO₂센서감도가 장

시간에 거의 일정하게 유지됨을 알 수 있다.

센서소자의 자연전위로부터 -150 mV로 변화시켜, 작동온도 150 °C에서 합성공기 및 0.1 ppm NO₂가스를 포함한 합성 공기 중에서 시간에 따른 전하량의 변화를 통해 확산경로의 길이는 256 μm임을 알 수 있었다.

참고 문헌

- [1] S. Zhuiykov and N. Miura, "Development of zirconia -based potentiometric NO sensors for automotive and energy industries in the early 21st century", *Sensors and Actuators B*, Vol. 121, p. 639, 2007.
- [2] G. Lu, N. Miura, and N. Yamazoe, "High-temperature NO or NO₂ sensor using stabilized zirconia and tungsten oxide electrode", *Ionics*, Vol. 4, p. 16, 1998.
- [3] Jon S. Wilson, "Sensor Technology Handbook", ELSEVIER, p. 181, 2005.
- [4] N. Yamazoe, "Toward innovations of gas sensor technology", *Sensors and Actuators B*, Vol. 108, p. 2, 2005.
- [5] 김귀열, "고체전해질형 이산화탄소가스 센서 기술", *전기전자재료*, 11권, 12호, p. 18, 1998.
- [6] G. Alberti, F. Cherubini, and R. Palombari, "Amperometric solid state sensor for NO and NO₂ based on protonic conduction", *Sensor and Actuators, B* 37, Vol. 37, p. 131, 1996.
- [7] N. Imanaka, T. Yamamoto, and G. Adachi, "Nitrogen monoxide sensing with nitrosonium ion conducting solid electrolyte", *Electrochemical and Solid State Letters*, Vol. 2, p. 409, 1999.
- [8] 윤의중, 박형식, 이석태, 박노경, "수소가스 감지용 가연성 가스센서 제작을 위한 요소기술 개발", *전기전자재료학회논문지*, 20권, 3호, p. 228, 2007.
- [9] Y. Sadaoka, "NASICON based CO₂ gas sensor with an auxiliary electrode composed of LiCO₃ metal oxide mixtures", *Sensors and Actuators B*, Vol. 121, p. 194, 2007.
- [10] Y. Yang and C. C. Liu, "Development of a NASICON-based amperometric carbon dioxide sensor", *Sensors and Actuators B*, Vol. 62, p. 30, 2000.