

고체 전해질을 사용한 전류검출형 가스센서 연구

Amperometric Gas Sensors Research of Solid Electrolyte

서장수*, 김귀열**, 백승철**, 김용주**

(Seo Jang Soo*, Kim Gwi Yeol**, Baek Seung Chul**, Kim Young Ju**)

Abstract

The nitrogen oxides, NO and NO₂, abbreviated usually as NO_x, emitted from combustion facilities such as power plants and automobiles are the typical air-pollutants causing acid rain and photochemical smog.

In order to solve the NO_x-related pollution problems effectively, we need efficient techniques to monitor NO_x in the combustion exhausts and in environments.

Development of solid-state electrochemical devices for detecting NO_x is demonstrated based on various combination of solid electrolytes and auxiliary sensing materials.

The object of this research is to develop various sensor performance for solid state amperometric sensor, and to test gas sensor performance manufactured. So we try to present a guidance for developing amperometric gas sensor. We concentrated on development of manufacturing process and performance test.

Key Words(중요용어) : gas sensor, NO₂ sensor, amperometric type

1. 서 론

대기환경이나 작업환경을 쾌적하고, 양호하게 보전, 관리하기 위하여는 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 흡광도등의 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, 센서 소자가 대단히 소형이며, 저렴하지만 물리센서에 비하여 선택성, 감도, 안정성등의 점에서 열등하다.

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

NASICON은 높은 sodium ion 도전성을 지니고

* 송원대학 전기과

E-mail:suhjs@songwon.ac.kr

** 우송공대 전자정보계열

*** 충주대학교 전기공학과

있으므로 고체전해질 센서로의 응용예가 다수 보고되고 있다. NASICON의 합성법에 대하여는 Goodenough들의 보고이래 다양한 방법으로 진행되고 있다. 본 연구에서는 고상반응법에 의하여 가장 이온도전율이 높다고 보고되고 있는 NASICON($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$)의 합성을 하였다.

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

따라서 본 보고에서는 고체전해질로서 NASICON을 사용하여, 고감도이며 높은 정도를 갖는 전류검출형 센서를 제작하고, 그 특성을 분석하고자 한다.

2. 실험

NASICON의 제조공정은 합성원료로서 Na_3PO_4 와 ZrSiO_4 를 사용하였다. Na_3PO_4 와 ZrSiO_4 을 몰비 1:2로서 혼합한 후, 용매로서 에탄올을 사용하여 지르코니아볼로서 24시간 혼합분쇄를 하였다. 건조후, 혼합분말을 $1,125^\circ\text{C}$ 에서 11시간 가소한 후, 가소 후의 분말을 200mesh이하로 분쇄하였다. 이분말을 disk성형기로서 성형하여 실험용 시편으로 제작하였다.

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

센서특성의 측정은 센서소자를 소자홀대에 취부하여, 전기로중의 석영유리관중에 장착하였다. 가스의 유량제어는 유량계를 사용하였고, 검지극의 전위는 potentiostat(Hokuto Denko, HA-301)를 사용하여 참조극에 대하여 일정하게 제어하고, 이 상태에서 검지극과 대극과의 사이에 흐르는 전류치를 electrometer(TR8652)로서 센서신호로 측정했다. 그리고 가스센서의 감도는 검지가스종과 공기중에서의 전류치의 차로서 표시했다.

3. 결과 및 고찰

제작한 센서소자를 작동온도 150°C , 검지극전위 -150mV 에서 작동시켰을 때 응답전류치의 NO_2 농도의존성을 그림2에 표시했다. 응답전류치는 350ppb

까지의 NO_2 농도에 대하여 표시하였다.

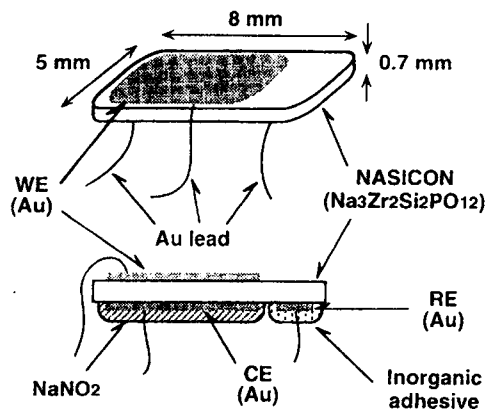


그림 1. 센서소자

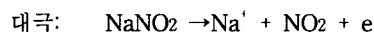
Fig. 1. Solid electrolyte sensor configuration.

한계전류가 얻어진 전위에 검지극을 설정하여 전류응답을 측정하면 전류치와 NO_2 농도와 사이에는 그림2에 표시한 것처럼 양호한 직선성이 0-350ppb의 범위에서 관찰된다.

또 저농도에서도 높은 감도를 표시하였으며, 이것은 소자구조를 보다 간단한 평판형으로 하는 것에 의하여 전극면적을 보다 넓게 할 수 있다는 것을 생각할 수 있다.

보조상을 사용한 전류검출방식에서는 보조상 재료의 선택이 대단히 중요하며, NaNO_2 소자에 대한 분극곡선에서는 한계전류영역이 관찰되기 때문에, 검지극상에 도포한 NaNO_2 층이 일종의 가스확산층으로서 기능하고 있다고 생각된다.

본 소자는 검지극 및 대극에서 아래와 같은 전기화학반응의 진행에 수반하여 Na^+ 가 NASICON중을 이동하고, 그것에 대응한 전류가 응답신호로서 얻어진다고 생각된다.



또 NO_2 가스의 검지극으로 확산이 율속의 경우에는 전류응답은 농도에 비례하는 것으로 된다. 이와 같이 가스농도에 직접 비례하는 응답이 얻어지는 전류검출방식은 가스농도의 대수에 비례하는 기전력 검출방식보다도 검출감도나 정확한 측정이 가능하기 때문에 장기 안정성등의 문제만 해결하면 우수

한 방법으로 평가된다.

지금까지 센서를 NO₂을 포함한 분위기중에서 연속 작동시키면 시간의 경과와 더불어 감도가 서서히 저하하여 가는 것을 알았다. 더욱 이처럼 감도의 저하를 방지하기 위하여 정기적으로 센서에 역바이어스를 인가하여, 감도저하의 원인으로 되고 있다고 생각되는 검지극의 생성물(NaNO₂ 혹은 NaNO₃)을 분해처리함으로써 그림3와 같이 센서의 NO₂감도를 일정하게 유지할 수가 있었다.

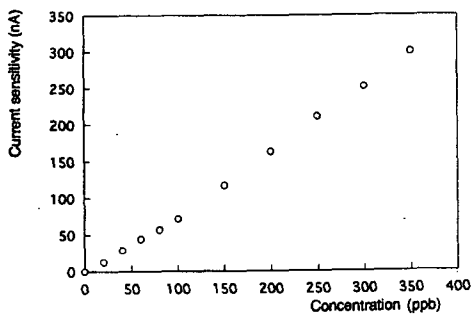


그림 2. 센서감도의 NO₂ 가스 농도의존성
Fig. 2. Dependence of response current on NO₂ gas concentration.

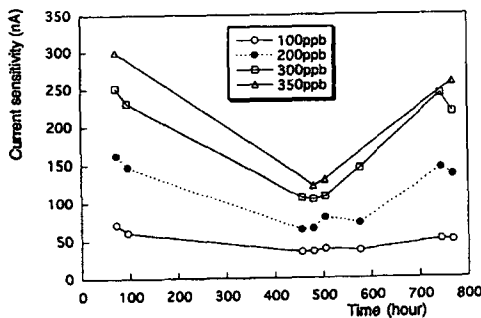


그림 3. 센서감도의 안정성
Fig. 3. Stability of response current on NO₂ concentration and time.

4. 결 론

NASICON 전해질을 사용한 전류검출형 가스센서를 제작하여 그 특성을 조사한 결과, 다음과 같은 결과를 확인하였다.

1. 저농도에서도 고감도를 확인하였으며, 0에서 350ppb의 범위에서 직선성을 관찰하였다.
2. 센서에 역바이어스를 인가함으로써 저하된 감도의 향상을 확인하였다.

*본 연구에 도움을 주신 일본 구주대학 야마조에교수 연구실에 감사를 드립니다.

참고 문헌

- [1] G.Lu, N.Miura and N.Yamazoe, "High-Temperature NO or NO₂ Sensor Using Stabilized Zirconia and Tungsten Oxide Electrode", *Ionics* 4, pp.16-24, 1998
- [2] 김귀열, "고체전해질형 이산화탄소 가스센서 기술", 한국전기전자재료학회지, pp.18-21, 12, 1998
- [3] K.Kaneyasu et al, "A Carbon Dioxide Gas Sensor Based on Solid Electrolyte for Air Quality Control", *T.IEE Japan*, 118, 2, 1998
- [4] Y.Yang and C.C.Liu, "Development of a NASICON-based amperometric carbon dioxide sensor", *Sensors and Actuators B* 62, pp.30-34, 2000
- [5] K.R.Sridhar and J.A.Blanchard, "Electronic conduction in low oxygen partial pressure measurements using an amperometric zirconia oxygen sensor", *Sensors and Actuators B* 59, pp.60-67, 1999