

## 고온 프로톤 전도체를 이용한 센서개발 현황

### Developing status of sensors using high temperature proton conductors

김수권, 하정임, 안용수  
(주)이씨텍 부설연

#### 서론

프로톤 전도성 고체전해질을 이용하여, 원리적으로는 수소 및 수소화합물을 측정하는 Nernst식 센서를 제작할 수 있다. 고온 프로톤 전도체는 수소 및 수증기 환경에서 작동함으로 저온 프로톤 전도체에 비하여 수분의 영향을 없어 상대적으로 내구성이 우수한 센서를 제작할 수 있다. 여기서는 이런 유의 센서 원리에 대하여 설명 및 개발 결과에 대하여 소개하고자 한다.

#### 고온 프로톤 전도체

프로톤(H)전도체는 실온에서 수백도까지 비교적 저온에서 프로톤이 이동하는 저온형이 일반적이다. 프로톤 전도성 고체전해질은 합수결정형, 수소 결합형,  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 형, 격자결합형으로 크게 분류 된다. 그 중에서 합수결정형, 수소 결합형,  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 형은 300°C 이하에서 대부분 열분해하여 전도성을 잃는 반면 격자결합형은 고온에서 프로톤 전도도를 나타내며, 대표적인 것으로는 Pervoskite형 산화물로써  $\text{M}\text{CeO}_3$  및  $\text{M}\text{ZrO}_3$ 계가 대표적이며 여기서 M은 희토류 알카리 금속이다. 세라이트계는 프로톤 전도도는 높지만 탄산가스나 강 환원성가스에 약하며, 기계적 강도가 낮은 단점이 있는 반면, 지르코네이트계는 지르코니아 대신에 3가 원소를 부분 치환하면 산소이온 공공의 생성과 동시에 P-형 반도체가 되어 홀(hole)이 생성된다. 이 홀은 분위기 중의 수소나 수증기와 결합하여 프로톤이 생성되어, 전해질을 통하여 이동하게 된다.

고온형 프로톤 전도체는 일반적인 산화물 이온전도체와는 달리 이동 가능한 이온이 전해질 내부격자에 구성 이온으로 존재해 있지 않고, 단지 분위기중의 가스로부터 프로톤이 생긴다. 고온형에서 프로톤 전도성의 생성은 P-형 반도체를 거쳐 홀에서 프로톤이 생성하므로 고체전해질중 홀이 잔존하여 프로톤의 전도율은 1에 가깝지만 1은 아니다.

지르코네이트 중에서 Ca계 및 Sr계가 많이 이용되나, Ca계에 In을 도핑시 전도도가 우수하며, Sr계에서는 Yb, Y의 도핑시 전도도가 우수하다. Ca계는 Sr계에 비하여 분극이 크나, 프로톤 전도분율이 높아 센서용으로 적합하다. 용융금속

내 수소농도 측정용으로는 사용 분위기에서 높은 프로톤 전도성, 프로톤 전도분율이 1에 가까울 것, 용융금속과 반응성이 낮을 것, 및 열충격 저항이 우수해야 한다.

프로톤 전도성 산화물 전해질로 수소측정을 위한 농도셀을 구성할 수 있다. 특히 고온형 프로톤 전도성 세라믹을 이용하면, 고온에서는 전극에서의 수소 활동도가 쉽게 평형에 도달할 수 있기 때문에 수소뿐만 아니라 수소화합물도 쉽게 측정할 수 있다. 그 외 산업공정에서도 고온에서 수소 활동도 측정에 대한 요구가 증대하고 있다.

### 수소센서

센서는  $p_{H_2}(I)$ , Pt//  $H^+$ //Pt,  $p_{H_2}(II)$ 로 구성되어 있으며, 이는 대표적인 수소농도 센서의 원리이다. 기전력은 두 전극간의 수소 분압차에 의하여 증가하며, 고분압 전극쪽이 (-)를 나타낸다. 이론적인 기전력은 다음의 식으로 나타낸다.

$$E_o = RT/2F \ln[p_{H_2}(I)/p_{H_2}(II)] \dots\dots\dots(1)$$

여기서  $p_{H_2}(I)$ 과  $p_{H_2}(II)$ 는 각각 전극 (I),(II)쪽의 수소분압을 나타내며, R, F, T는 각각 가스상수, 패르데이 상수, 및 절대온도를 나타낸다. 식 (1)에서  $p_{H_2}(I)$  값이 알려져 있고 일정하다면,  $p_{H_2}(II)$ 는 기전력값으로 부터 계산할 수 있다. 이러한 센서에 이용되고 있는 전해질로는  $SrCeO_3$ ,  $BaCeO_3$ , 및  $CaZrO_3$ 의 고용체가 이용되고 있다. 높은 수소 분압쪽이 (-)극이다.

표준극으로써 수소가스의 사용은 불편하므로, 일정온도에서 수소의 활동도가 일정한 다양한 고체 표준 전극재료의 사용이 시도되고 있다. 이러한 센서의 구성은  $p_{H_2}$ , Pt// $H^+$ //Pt,  $AlPO_4 \cdot xH_2O/La_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{3-\delta} = 1/9$ 로 구성되어 있다.  $AlPO_4 \cdot 0.34H_2O(+La_{0.4}Sr_{0.6}CoO_3)$ 를 표준 극으로 사용할 때의 응답속도는 매우 빠르다 1).

### 스팀 센서 1)

스팀 센서는 Air( $p_{H_2O}$  I), Pt// $H^+$ //Pt, Air( $p_{H_2O}$  II) 구성되어 있으며, 각 전극에 서로 다른 양의 수분을 함유한 공기를 주입하였을 때, 전극(I)과 (II)간에 수증기 분압의 차에 따라 기전력이 발생한다. 전극반응에서 수증기 분압이 높은 측이 음극(-)을 나타내며, 이론적인 기전력은 다음과 같다.

$$E_o = RT/2F \ln[p_{H_2O}(I)/p_{H_2O}(II)] \cdot [p_{O_2}(II)/p_{O_2}(I)]^{1/2} \dots\dots\dots(2)$$

여기서  $p_{H_2O}$ ,  $p_{O_2}$ 는 각각 수증기 및 산소의 분압이다. 상압하에서 서로 다른 수증기 농도를 지니고,  $p_{O_2}(I)$ 와  $p_{O_2}(II)$ 가 거의 일치하면  $E_o$ 는 다음과 같이 단순화할 수 있다.

$$E_o = RT/2F \ln[p_{H_2O}(I)/p_{H_2O}(II)] \dots\dots\dots(3)$$

식(3)에서  $p_{H_2O(I)}$ 를 알고 일정하다면, 기전력값으로 부터 전극(II)의 수증기 분압을 계산할 수 있다. 따라서 이런 셀을 수증기 및 스팀센서로 적용할 수 있다.

$SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-δ}$ 를 전해질로 사용한 스팀농도 셀의 성능은 안정한 기전력, 재현성, 및 가스압의 변화에 따른 빠른 응답속도를 지니고 있다. 이런 유의 스팀센서는 측정가스의 산소분압을 알고 일정할 때만 유효하다. 그러나 산소센서와 동시에 사용하여 전해질에서의 전자전도성에 대해 보정을 하면, 스팀압을 측정할 수 있다.

수소농도 센서에서와 마찬가지로, 수증기압 또는 수소의 활동도가 일정한 재료를 표준극으로 사용하면 편리하다. 정온 및 정 수증기압을 지닌 고체 표준극을 사용하면 편리하다. 관측된 기전력값은 안정하며, 수증기압의 log값과 직선적으로 비례한다. 응답성은 상당히 빠르며, 가스 교체후 30초 내에 이론치의 90%에 도달한다.

### 에탄올(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) 센서 2)

프로톤 전도성 고체전해질로 전기화학 셀을 구성하여, 공기중 소량의 에탄올 증기를 측정할 수 있는 알콜 센서로도 이용 할 수 있다. 에탄올은 염기성 재료하에서 쉽게 탈수소화가 일어나, 아세트알데히드(Acetaldehyde)와 수소를 형성하므로, 수소센서로 측정이 가능하다.

$BaCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-δ}$  전해질과 다공성 Ag전극으로 실험적인 센서를 제작하고, 이 센서로 공기중에서 2% 이내의 에탄올을 측정할 수 있다. 450°C에서 표준극으로는 대기중의 공기를, 측정극에는 소량의 에탄올 증기를 함유한 공기를 주입하였을 때, 알콜 주입시 응답시간은 10초 이내였으며, 특히 고농도에서 무주입시 수분이상의 소요되었다. 이 센서의 센싱 메카니즘은 측정극의 배가스에서의 화학종의 조성의 측정으로 결정하였다. 음주운전자 단속에 이용 될 수 있다.

### 하이드로카본(Hydrocarbon) 센서 3)

전극재료는 다공성 Au전극 및 전자전도체인  $La_{0.6}Ba_{0.4}CoO_3$  전극으로 셀을 구성하여, 고온에서 미량의 하이드로카본을 함유한 대기 흐름에 노출시 안정한 기전력 값을 얻었다. 고온에서 소량의 하이드로카본을 함유한 대기중에서 Au는 불활성이지만,  $La_{0.6}Ba_{0.4}CoO_3$ 은 활성을 지닌다. 따라서 상기의 센서소재는 스팀농도 셀처럼 작용한다. 하이드로카본의 산화에 따른 활동도의 차이는 두 전극간의 수증기분압의 차이를 증가시킨다. 이런 센서의 장점은 전극소재간의 분리의 불필요 및 표준가스가 불필요하다. 이 센서는 화학산업 플랜트에서 하이드로카본 누출 감지센서로 사용 될 수 있다. 어떤 하이드로카본에서, Au전극에 대하여  $La_{0.6}BaCoO_3$ 전극의 포텐셜은 (-)이다. 최종 값의 90%에 도달하는데 요하는 시

간은 5분 이내였으며, 측정된 대기중에서의 하이드로카본의 양의 증가에 따라 기전력값은 증가하였으며, 기전력 값과 하이드로카본의 양과는 직선적인 관계를 가지고 있다. 상기의 센서 메카니즘은 각 전극에서의 배가스 조성에 의하여 변화한다.

#### HCl 센서 4)

셀은 (-) HCl(gas), Pt// H<sup>+</sup>//SrCl<sub>2</sub>/Pt, HCl(gas)(+)으로 구성되었으며, 전체적인 셀 반응식은  $2H^+ + Cl^- = 2HCl(g)$ 이다. 4시간 동안 HCl가스에서 활성화된후 빠른 응답속도를 보였으며, 연속적이고 안정한 값을 나타내었다. 600℃ Ar에서 수 ppm~1000 ppm HCl에서 Nernst 거동을 보였다.

#### 참고문헌

1. T. Yajima, et al., Denki Kagaku, 58, 547(1990)
2. T. Hibino and H. Iwahara, Chem. Lett. 1225(1992)
3. T. Hibino, H. Iwahara, J. applied Electrochemistry, 24, 268(1994)
4. Ling Wang, R.V. Kumar, Sensors and Actuators, B98, 196(2004)

#### 감사

본 연구는 과학기술부 프론티어사업인 고효율 수소에너지 제조.저장.이용기술 개발 사업의 일환으로 수행되었습니다.