

논문 96-5-4-04

NASICON 고체 전해질을 사용한 SO<sub>x</sub> 가스 감지센서

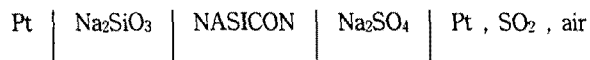
최순돈, 이광범

SO<sub>x</sub> Sensor Using NASICON Solid Electrolyte

Soon-Don Choi, Kwang-Beum Lee

## 요 약

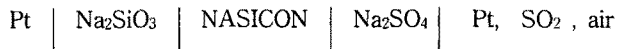
NASICON 전해질을 이용하여 대기환경 측정용의 SO<sub>x</sub>센서를 개발하였다. 다음 형태의 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>(Pt) 기준전극을 사용한 갈바니 셀을 조립하였다.



SO<sub>2</sub> 와 NASICON의 반응을 피하기 위해 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(Pt)를 지시전극으로 사용하였으며, 400~550℃ 범위에서 5~95ppm 농도의 SO<sub>2</sub>가스를 주입하고 나서 EMF를 측정하였다. 500℃ 이상의 온도에서 측정된 EMF는 계산치와 일치하였으나, 500℃ 이하에서는 불완전한 평형때문에 센서의 거동이 불안정하였다. 감응시간은 약 10분 정도 이 내였다. 이전지의 안정도와 응답시간으로 보건데, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>(Pt)를 기준전극으로 하고 순수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(Pt)를 지시전극으로 한 NASICON 고체전해질은 SO<sub>x</sub> 측정용의 상업적인 센서물질로써 가능성이 있다

## Abstract

A SO<sub>x</sub> sensor using NASICON electrolyte was developed for monitoring of air pollution. The following galvanic cell with Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>(Pt) reference electrode was assembled :



Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was used as an indicator electrode to protect NASICON electrolytes from chemical reaction with SO<sub>2</sub>. The EMFs were measured after injecting SO<sub>2</sub> in the initial concentrations range of 5~95 ppm at 400~550℃. The measured and calculated potentials were in good agreement above 500℃. However, the cells were unstable below 500℃, most likely due to incomplete attainment of chemical equilibrium. Response time was within 10 min. Based on the stability and response time of this cell, the NASICON solid electrolyte with Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>(Pt) as the reference electrode and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Pt) as the indicator electrode showed the possibility of a reliable, inexpensive commercial solid-state SO<sub>x</sub> sensor.

## 1. 서 론

산업혁명 이후에 현대의 기계문명은 인류에게 보다

영남대학교 금속 및 재료공학부  
(School of Metallurgical and Materials Engineering  
Yeungnam University)

<접수일자 : 1996년 3월 22일>

풍요로운 삶을 제공하여 주었지만, 급증한 화석연료 사용의 급증으로 인류뿐만 아니라 생태계 전반에 치명적인 위협을 가하는 환경과괴를 초래하였다. 1970년대의 고도성장과 함께 환경오염도는 서울의 경우, 일본이나 중국에 비해 3~4배 정도 오염도가 심한 것으로 나타났다. 주된 환경오염원은 CO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>(x=2,3), NO<sub>x</sub>, 부유분진 등이다. 특히 대기오염과 산성비의 주원인인 SO<sub>x</sub>

가스의 경우, 국내의 연간 배출량은 160만톤 이상으로서 총배출량이 여러 선진국(미국, 일본, OECD)에 비하여 적으나, 배출계수(kg/108kcal : 국가별 오염도 판별치)는 중국에 조금 못 미치는 높은 수치를 보이고 있다.

대기오염 물질 중에서 SO<sub>x</sub>가스의 폐해는<sup>11</sup> 외국의 경우, 1952년 12월 4일 런던에서 발생한 smog로 12,000명 사망(SO<sub>x</sub>가스 농도 : 0.3ppm), 1948년 미국 펜실베이니아주의 도노라에서 smog로 인한 20명 사망과 6000여명의 환자가 발생하는 등 심각한 현상을 보였다. 국내적으로는 1974년 서울 구로공단의 집단 호흡기 장애로 20여명 사망, 서울 근교 및 남부공업지역의 pH 3-4에 이르는 강산성비 등 고도산업화에 따른 SO<sub>2</sub>에 의한 희생은 계속 증가하고 있다. 이에 대한 대비책으로 최근 국제적 기준치에는 미치지 못하지만, 24시간 평균치가 0.14ppm 이하(연간 3회 이상 초과 안할 것), 1년 평균치가 0.03ppm 이하로 강화되었다.

국내에서는 정부차원에서 석유 정제시설 및 그 부산물 공장, 철강 및 비철 제련 공장, 석유류약품 공장 등에서 배출되는 아황산가스의 총량을 줄이기 위한 시도가 활발히 진행되고 있다. 특히 배기가스 중의 SO<sub>x</sub> 가스량을 줄이기 위하여 수입연료의 저황화, 배연탈황 등이<sup>11</sup> 실시되고 있으나, 실제적으로 배출가스량을 연속적으로 측정하는 이동가능한 장비가 아직 국내에서 개발되지 않고 있기 때문에 실제의 배출정도를 수치화해 내지는 못하고 있는 실정이다. 또한 기존의 물리화학적 분석방법<sup>2)</sup>(물리적 분석: Flame Photometric Detection 법, U.V. Fluorescence Technique, 화학적 분석: West-Gaeke Coulometric Technique, Hydrogen Peroxide Method 등)을 이용한 장비들은 휴대가 불가능할 뿐만 아니라 고가이고, 무엇보다 일부의 물리적 분석법을 제외하고는 연속적으로 SO<sub>x</sub>가스의 농도를 측정할 수 없는 단점이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 선행 연구자들은 SO<sub>x</sub>가스를 저가이면서 연속적으로 감지해 낼 수 있는 방법으로 알칼리 금속황산염(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>3-5)</sup>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>6-8)</sup>, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>9-10)</sup>, β-Alumina<sup>11-13)</sup>, Stabilized Zirconia<sup>14)</sup>, NASICON (Na<sub>1-x</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>x</sub>P<sub>3-x</sub>O<sub>12</sub>, 0 ≤ X ≤ 3)<sup>15-16)</sup> 등을 이용한 전기화학 센서 측정법을 제안하였다. 그러나, 알칼리금속황산염은 500℃ 이상에서 작동이 가능하며, 저온에서 상변태가 일어나기 때문에 가스투과를 용이하게 하는 pore나 microcrack을 발생시킨다. 특히 알칼리금속황산염은 장기 안정성에 문제가 되는 피로황산염<sup>12,17)</sup>이 전해질과 가스계면 사이에 생성되는

단점이 있다. 이러한 사실들은 알칼리금속황산염 자체만을 SO<sub>x</sub>가스 감지센서로 사용하기에는 부적합함을 말한다. 그리고, β-Alumina와 Stabilized Zirconia의 경우에 SO<sub>x</sub>가스감지특성이 고온이라야 안정적이며, 저온에서 회복기간이 길다는 단점이 있다.

최근에 저온가스감지용 전해질로서 관심을 가지게 된 Na<sup>+</sup>양이온 전도체(cation conducting solid electrolyte)인 NASICON<sup>17-18)</sup>은 전자수율(electronic transference number)이 거의 무시될 정도인 약 10-5이다. 또한 Na<sub>1-x</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>x</sub>P<sub>3-x</sub>O<sub>12</sub> (0 ≤ X ≤ 3)으로 표현되는 고용체 NASICON은 비저항치가 X=2인 조성에서 5 Ω.cm(300℃)이며<sup>19)</sup>, 상온에서 1000 Ω.cm<sup>20)</sup>의 이온전도성을 가진다. 이와 같이 NASICON은 높은 이온전도성 뿐만 아니라 가열시에 상변태에 의한 부피변화가 적고, 습기에 물리적 성질이 거의 영향을 받지 않는 장점이 있다.<sup>21)</sup> 또한 산화물혼합 소결법으로 pellet을 만들 경우(1200℃ 이하)에도 이른 소결밀도의 96%이상의 밀도를 얻을 수 있다는 장점이 있다.

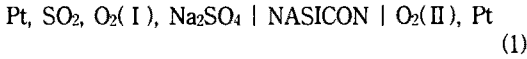
지금까지의 연구를 살펴보면, 1976년에 Goodenough<sup>19)</sup> 등의 결정구조에 관한 연구를 시작으로 1983년의 Maruyama<sup>18)</sup> 등은 기준전극 쪽의 기준가스로 SO<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>의 혼합기체를 사용하여 SO<sub>x</sub>가스에 대한 NASICON의 사용 가능성을 점검하였으며, 알칼리금속황산염 중의 하나인 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 비하여 전기전도도가 1000K에서 100배 이상이며, 이온전도도 또한 저온에서 NASICON이 더 우수하다는 것을 보였다. 1991년에 Rog<sup>15)</sup>는 Na<sub>2</sub>O를 기준전극 물질로 사용하여 SO<sub>2</sub>가스 감지도를 측정하였지만, side reaction으로 cell이 불안정한 거동을 나타내었다. 따라서 저가이면서 소형화가 가능한 SO<sub>2</sub>가스 감지센서 형태로서 고체상의 기준전극 물질을 사용한 NASICON cell의 연구가 보다 절실히 요구되고 있다.

본 연구에서는 산화물 혼합 소결법에 의해 만들어진 NASICON 전해질을 Na<sup>+</sup>이온 전도체로 사용하고, 지시전극으로는 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(Pt)를, 기준 전극으로는 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>(Pt)를 사용하여 cell을 제작하고, SO<sub>x</sub>가스 감지sensor로서의 사용가능성을 점검하고자 한다.

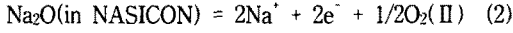
## II. 이론적 고찰

기준전극으로 공기나 Sodium Salt를 사용할 수 있다. 기준전극 이 공기일 경우, cell의 전기화학 반응을

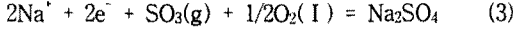
나타내면 다음과 같다.



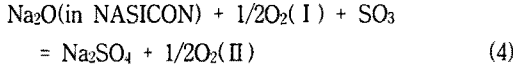
Anode :



Cathode :



Overall reaction :



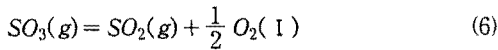
$\Delta G^\circ = -559974 + 235.098T - 12.4819T \ln T$  (joule)

여기서 Na<sub>2</sub>O 아래의 underline은 NASICON 내의 고용체 성분을 나타낸다.

식 (4)에 대한 자유에너지의 표현을 쓰면

$\Delta G = \Delta G^\circ_{(4)} + RT \ln \frac{a_{Na_2SO_4} P^{1/2}_{O_2(II)} P^*}{a_{Na_2O} P^{1/2}_{O_2(I)} P_{SO_3}}$  (5)

여기서 P\*는 혼합가스 내의 총압력이며, 표준상태에서 1.01325×10<sup>5</sup>pa 이다. 그리고 a는 이온 활동도를 나타낸다. 식 (5)의 P<sub>SO<sub>3</sub></sub>를 구하기 위해 다음과 같은 평형관계식을 생각한다.



$\Delta G^\circ = 100113 - 111.735 T + 2.4032 T \ln T$  (joule)

$K_{(6)} = \frac{P_{SO_2} P^{1/2}_{O_2(I)}}{P_{SO_3}} (P^*)^{-1/2}$  (7)

또한 SO<sub>2</sub>가스를 감지소자 내에 주입할 때에 반응 전과 반응 후의 S양이 동일해야 한다.

$(P_{SO_2})_{in} = P_{SO_2} + P_{SO_3}$  (8)

여기서 (P<sub>SO<sub>2</sub></sub>)<sub>in</sub> 은 주입하는 SO<sub>2</sub>의 초기압력이고, P<sub>SO<sub>2</sub></sub>와 P<sub>SO<sub>3</sub></sub>는 각각 SO<sub>2</sub>와 SO<sub>3</sub>의 평형상태의 압력이다. 식 (8)을 P<sub>SO<sub>2</sub></sub>에 대한 표현식으로 바꾸고, 이를 식 (7)에 대입하여 P<sub>SO<sub>3</sub></sub>에 대한 표현식을 구하면 다음과 같다.

$P_{SO_3} = \frac{(P_{SO_2})_{in}}{\left[1 + \frac{K_{(6)}}{(P_{O_2(I)})/P^*}^{1/2}\right]}$  (9)

식 (9)를 식 (5)에 대입하면

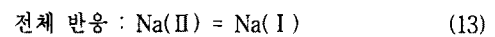
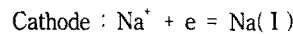
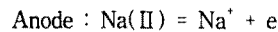
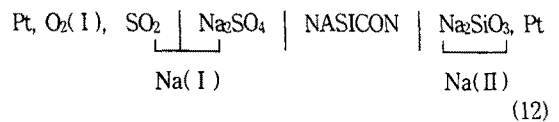
$\Delta G = \Delta G^\circ_{(4)} + RT \ln \frac{a_{Na_2SO_4} P^{1/2}_{O_2(II)} P^* \left[1 + \frac{K_{(6)}}{(P_{O_2(I)})/P^*}^{1/2}\right]}{a_{Na_2O} P_{O_2(I)} (P_{SO_2})_{in}}$  (10)

위 식을  $\Delta G = -nFE$ ,  $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$  관계식을 이용하여 EMF로 표시하면 다음과 같이 된다. 여기서 n=2, F=96484.56 Coulomb /mol 이다.

$E = E^\circ_{(4)} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Na_2O} P^{1/2}_{O_2(I)}}{a_{Na_2SO_4} P^{1/2}_{O_2(II)} \left[1 + \frac{K_{(6)}}{(P_{O_2(I)})/P^*}^{1/2}\right]} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(P_{SO_2})_{in}}{P^*}$  (11)

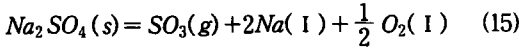
식 (11)을 보면 E vs. log(P<sub>SO<sub>2</sub></sub>)<sub>in</sub> graph의 이론적인 기울기는 823K에서 81.637mV/decade이나, 절편은 a<sub>Na<sub>2</sub>O</sub>값을 알아야만 구할 수 있다. 공기를 기준전극으로 사용하여 SO<sub>2</sub>에 대한 감지특성을 측정한 연구결과를 보면<sup>21)</sup> 매우 불안정한 거동을 보였으며, 이는 공기 기준전극상에 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>층이 생성되거나 어떤 부반응이 발생하였기 때문으로 생각된다. Saito 등에<sup>21)</sup> 의하면, NASICON 내의 a<sub>Na<sub>2</sub>O</sub>는 800K에서 10<sup>-15</sup>정도가 되며, 이는 극히 낮은 SO<sub>2</sub> 분위기에서도 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>상이 생성됨을 뜻한다. 따라서 기준전극으로 고체상을 사용하면 cell이 훨씬 안정된 거동을 보일 것이다.

기준전극이 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>(Pt)일 때에 cell의 전기화학반응식을 나타내면 다음과 같다.



$\Delta G = RT \ln \frac{a_{Na(I)}}{a_{Na(II)}}$  (14)

지시전극에서 평형반응을 살펴보면



$$K_{(15)} = \frac{P_{SO_3} a_{Na(I)}^{2} P^{1/2}_{O_2(I)}}{a_{Na_2SO_4}} (P^*)^{-3/2} \quad (16)$$

식 (6)의 관계식인 식 (7)을 (16)에 대입하여  $a_{Na(I)}$ 의 표현식을 도출하면 다음과 같다.

$$a_{Na(I)}^2 = \frac{a_{Na_2SO_4} K_{(15)}}{P^{1/2}_{O_2(I)} (P^*)^{-3/2}} \left[ \frac{1 + \frac{K_{(6)}}{(P_{O_2(I)}/P^*)^{1/2}}}{(P_{SO_2})_{in}} \right] \quad (17)$$

식 (17)을 식 (14)에 대입하여 EMF에 대한 관계식  $G = -nFE$ 를 적용하면, 식 (18)이 얻어진다.

$$E = \frac{RT}{F} \ln(P_{SO_2})_{in} + \frac{RT}{F} \ln \frac{P^{1/2}_{O_2(I)} a_{Na(I)}^2 (P^*)^{-3/2}}{a_{Na_2SO_4} K_{(15)} \left[ 1 + \frac{K_{(6)}}{(P_{O_2(I)}/P^*)^{1/2}} \right]} \quad (18)$$

여기서 순수한  $Na_2SO_4$ 에 대해서는  $a_{Na_2SO_4} = 1$  이나, 다른 성분의 활동도나 평형분압을 알아야 EMF를 정확히 계산할 수 있다. 다만 E vs.  $\log(P_{SO_2})_{in}$  graph의 기울기는  $(2.303RT)/F$  임을 알 수 있다.

### III. 실험 방법

실험의 진행과정은 NASICON 전해질의 제조, Cell 조립, 감지특성의 측정 및 분석의 순서이다.

#### III-1. NASICON 전해질 제조

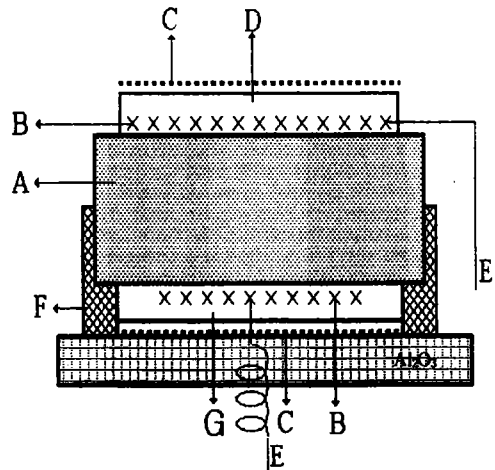
NASICON 전해질의 제조는 원료분말로부터 NASICON 상의 합성과 합성된 분말로부터 전해질 pellet의 제조로 나누어진다. 원료분말은 ALDRICH社에서 구입한 fine particle(32.3 μm)의  $Na_3PO_4$ 와 Johnson Matthey의  $ZrSiO_4(0.5 \mu m)$ 이며, 각각의 몰 비를 1:2로 하여 NASICON( $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ )의 조성에 맞도록 배합한 후, 분산매로 isopropyl alcohol을 사용하여 168 hr동안 ball milling 하였다. 이때 ball은  $ZrO_2$ 이다. 혼합, 분산된 분말을 100℃에서 48시간동안 건조하고, 연속적인 온도조절에 의하여 110℃에서 5시간, 850℃에서 1시간,

1100℃에서 10시간동안 차례로 가열하였다. 110℃ 5시간은 잔류수분을 충분히 이탈시킬 수 있는 공정이며, 850℃ 1시간은 NASICON의 수축이 최대로 일어나는 온도이다. 1차 열처리의 목적은 분말형태로부터 최종 pellet형태로 소결할 때에 소결체 모양이 심하게 변형되는 것을 방지하며, 급격한 부피감소로 인하여 소결체 내에 pore나 microcrack을 줄이기 위함이다.

합성된 bulk상태의 분말을 agate mortar에 수십분동안 분쇄한 후, 5ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형하여 직경 7mm, 두께 3mm정도의 pellet을 만든다. 마지막 소결 단계에서는 110℃에서 5시간 유지하였고, 최대의 수축이 일어나는 온도인 850℃에서 5시간, 1150℃에서 50시간 소결하였다. 소결 후에 냉각할 때는 상온까지 1℃/min의 냉각속도로 냉각하였다. 소결체의 체적밀도는 아르키메데스법<sup>24)</sup>에 의해 물 속에서의 무게로부터 소결체의 부피를 구하고, 공기 중에서의 무게를 이 부피로 나누어 구하였다.

#### III-2. Cell 조립

Cell은 소형화가 가능한 plate형이며, cell diagram은 Fig.1과 같다.



A : NASICON, B : Pt-black, C : Pt-mesh, D :  $Na_2SO_4$ , E : Pt lead wire, F : Inorganic adhesive, G :  $Na_2SiO_3$

그림 1.  $SO_2$  감지용 판형 NASICON센서의 도식.  
Fig. 1. Diagram of plate type NASICON-based  $SO_2$  sensor.

cell의 기준전극, 고체전해질 및 지시전극에 대한 표현식은 아래와 같다.



제일먼저 제조한 고체전해질 pellet의 양면에 Pt-black을 기계적으로 얇게 바른다. NASICON pellet의 지시전극 부분에 Pt lead wire를 연결한 후, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 적당량 도포하고, 900°C에서 NASICON pellet에 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 융착시킨다. Pellet의 다른 면에 Pt lead wire를 연결시킨 후, 기준전극 물질(Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)을 적당량 바른다. 400°C에서 1시간 하소시킨 후, Alumina plate 위에 기준전극을 올려놓고, 무기 접착제(inorganic adhesive :SUMI-CERAM)로 여러 번 도포 하여 pellet과 알루미늄 plate 사이를 완전히 밀봉하여 cell에 투입된 가스가 기준전극 안으로 새지 않도록 한다. 이때 지시전극 부분은 노출시키고, 기준전극 부분은 Alumina와 접촉하도록 한다.

### III-3. 가스 감지특성 측정

EMF측정을 위한 장치는 Fig.2에서 보는 바와 같이 gas train, cell, furnace, EMF 측정기기로 나누어진다. gas train은 gas bomb, regulator, proportioner, connection tube 등으로 구성되어 있으며, tube의 재질은 teflon을 사용한다.



그림 2. EMF 측정장치 사진.

Fig. 2. Photograph of the EMF measurement apparatus.

Nylon, polyethylene 또는 tygon tube는 SOx와 반응하므로 사용을 피하였다. 공기로 희석된 SO<sub>2</sub> 가스(95ppm, 대한 표준가스 제조)와 공기는 proportioner에 의해서 일정한 비율로 혼합시킨 혼합가스의 thermal

diffusion을 막기 위해 최저 200cc/min의 유속으로 투입하였다.

EMF는 high precision digital multimeter로 측정하였다. 평형 EMF를 측정하기 위해 측정시간에 따른 EMF의 변화를 조사하였다. 초기 3~4분 내에 EMF가 급격히 증가하였으며, 10분 이내에 EMF변화가 거의 없을 정도까지 이르렀다. 이때, 1분 내에 EMF변화가 0.5mV이내로 변화할 때를 평형상태로 정의하였다.

제조된 NASICON의 상은 Rigaku D/MAX·2500으로 확인하였다. 한편 NASICON pellet에 부착된 지시전극인 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 표면조직은 SEM으로 관찰하였다.

## IV. 결과 및 고찰

### IV-1. Cell 내의 물질간 반응성에 관한 열역학적 해석

전기화학 감지소자를 제작할 때 주의할 점으로 전해질과 전극계면 간의 반응과 감지가스와 고체전해질 간의 반응을 고려하여야 한다. 전해질과 전극계면 간에 화학반응이 계속 일어나면, 시간에 따라 EMF가 변동하며 장기안정성이 나쁘게 된다. 만일 전해질이 가역전지에서 채구실을 한다면, 감지가스와 작업전극의 전해질 간의 가역전극반응으로부터 EMF 값을 구함으로써 실험 결과의 정확도를 예측할 수 있다.

표 1. 표준 형성 Gibbs 에너지

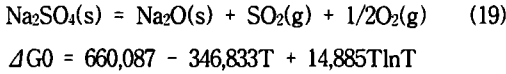
Table 1. Standard Gibbs energy of formation  
 $\Delta G_{of} = A + BT + CT \ln T$  (Joules/mol)

Substance	A	B	C	T range (K)
Na <sub>2</sub> O	-419829	139.064	.	298.15~1023.35
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-1342400	-131.363	70.9013	514~1157(solid I)
SO <sub>2</sub>	-262484	-617.260	85.7864	298.15~1200
SO <sub>3</sub>	-362597	-505.525	83.3832	298.15~1200

이와 같은 열역학적 해석(thermodynamic analysis)은 정확한 열역학 자료를 기초로 하여야 한다. 지금까지 해석된 자료는 Kubaschewski 와 Aloccock<sup>25)</sup>, Barin과 Knacke<sup>26)</sup>, Barin<sup>27)</sup>등의 자료이다. 여기에서는 가장 최근에 해석한 Barin의 자료를 인용하였다. 그러나 Barin의 해석은 수식으로 표현되어 있지 않으므로

FLAG CODE METHOD<sup>28)</sup> 로 최적화작업을 실시하여 자유에너지에 대한 표현식을 얻었다. 이 방법은  $\Delta H_f$  (생성엔탈피)와  $\Delta G_f$ (생성자유에너지)를 동시에 최적화하는 방법이다. 이와 같이 최적화하여 얻은 열역학 자료의 표현식은 Table 1과 같다.

먼저 지시전극의 대기 중에서의 안정성을 고려하면 다음 식으로 표현된다.



식 (19)는 가스분위기에 의해 지시전극의 성분이 분해되는 반응이다. 550°C에서 계산하면  $\Delta G^\circ$ 는 456,880.1 Joules 이다. 식 (19)에서 공기 중에  $\text{SO}_2$ 의 함량이 1 ppb 만 존재하더라도 자유에너지값이 30,973.82 Joules 이고, 지시전극은 안정함을 알 수 있다.

NASICON과  $\text{SO}_2$  가스의 반응성을 살펴보면, 우선적으로 NASICON 내의  $\text{Na}_2\text{O}$  성분과  $\text{SO}_2$ 의 반응성부터 검토하여야 한다. Saito 등에<sup>23)</sup> 의해 NASICON 내의  $\text{Na}_2\text{O}$  성분의 활동도가  $10^{-15}$ 정도이므로 1 ppb  $\text{SO}_2$  가스분위기 하에서도 반응(19)의  $\Delta G$  는 아래의 식 (20)에 의해 73,395.6 Joules로  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 가 생성됨을 알 수 있다.

$$\Delta G_{(20)} = \Delta G^\circ_{(19)} + RT \ln P_{\text{SO}_2} P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} a_{\text{Na}_2\text{O}} \quad (20)$$

따라서 NASICON의 지속적인 소모를 막기 위해 지시전극물질  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 를 도포하여야 한다.

NASICON과 기준전극인  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 의 화학반응은 일어나지 않을 것으로 예상된다. NASICON 내에서 가장 활성인 성분이  $\text{Na}_2\text{O}$ 이며, 기준전극 또한 중간 상으로 아주 안정한 물질이므로 서로간의 반응을 기대하기란 힘들다.

#### IV-2. NASICON 전해질의 상분석

Fig.3은 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards, U.S.A.)자료에 의한 NASICON 상의 X-ray diffraction(XRD) pattern과 fine particle 인  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ (32.3  $\mu\text{m}$ )와  $\text{ZrSiO}_4$ (0.5  $\mu\text{m}$ )를 각각 물비 1:2로 혼합 후, 1150°C에서 50시간 소결하여 제조한 NASICON( $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ) 고체전해질의 XRD pattern을 나타낸 것이다. Fig.3의 (a), (b)와 (c)는 각각 순수한 NASICON,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{ZrSiO}_4$ 상의 XRD peak 들이다.

예비실험으로 1150°C보다 낮은 온도에서 단기간(30시간 이내)소결을 하였을 때에 NASICON 전해질의 생성보다는 원료 분말인  $\text{ZrSiO}_4$ 와  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  peak가 강하게 나타났으며, 1180°C 정도 이상의 온도에서 소결될 시에는  $\text{ZrO}_2$ 상이 다량 생성되었다. Fig.3(d)에 보여지고 있는 합성된 NASICON pellet의 XRD pattern은 선행연구자<sup>22)</sup>의 연구결과와 일치하며, 또한 JCPDS card 자료인 Fig.3(a)와도 일치한다.

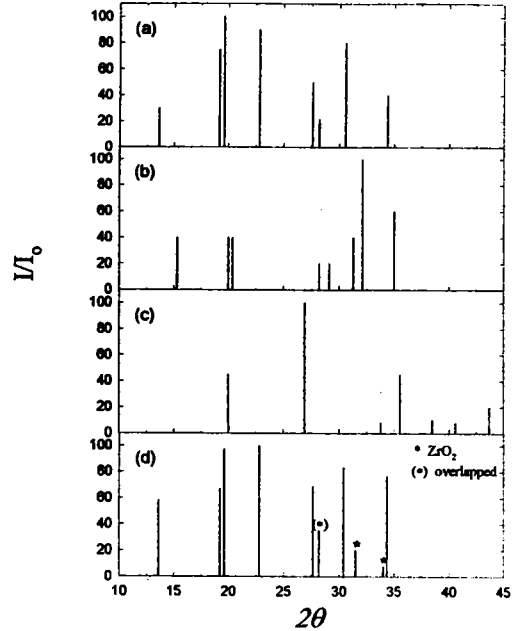


그림 3. NASICON 구성분말과 소결한 펠렛의 XRD 패턴.

Fig. 3. XRD patterns of component powders and NASICON pellet.

- (a) NASICON according to JCPDS card  
 (b) pure  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (c) pure  $\text{ZrSiO}_4$   
 (d) NASICON pellet fabricated at 1150°C for 50hr

여기에서 관찰되는 XRD pattern은 상온에서 관찰된 것으로 주로 monoclinic NASICON이며, 일부 monoclinic  $\text{ZrO}_2$ 가 혼합되어 있음을 알 수 있다. NASICON 고용체와  $\text{ZrO}_2$ 의 2원계 상태도<sup>22)</sup>에 의하면,  $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ 의  $X=2$ 인 조성에서는 낮은 온도(1100°C 이하)에서만 순수한 NASICON이 얻어지고, 고온이 될 수록  $\text{Na}_3\text{ZrSi}_2\text{PO}_{12}$  조성 쪽으로 고용한도가

좁아져서 ZrO<sub>2</sub>의 석출이 많아진다. 따라서 ZrO<sub>2</sub>의 생성을 완전히 막기 위해서는 1100℃ 이하에서 NASICON을 합성하여야 한다. 그러나 1100℃ 이하에서 전해질로서 NASICON을 얻기 위해서는 소결시간이 아주 길어야 하므로 실제의 소결 조건으로는 적합하지 않다. 따라서 1150℃에서 소결할 때에 ZrO<sub>2</sub> 생성을 막을 수는 없다. Gordon등<sup>29)</sup>에 의하면 NASICON에 일부 ZrO<sub>2</sub>가 존재하더라도 NASICON의 이온성에는 거의 영향을 받지 않는다고 하였다. 다만 Zircon(ZrSiO<sub>4</sub>)이 2상으로 존재할 때에 ZrO<sub>2</sub>의 경우에 의해 높은 저항을 가지므로 아주 미량으로 되도록 조절할 필요가 있음이 밝혀졌다.

제조된 NASICON이 전해질로서 작용하기 위해서는 소결밀도가 이론치의 95% 이상으로 커야 하며, 거의 단상이어야 한다. 제조된 NASICON의 상대밀도를 아르키메데스법에 의해 측정된 결과, 모두 96~99%범위에 있었다.

이상의 결과로 미루어 NASICON pellet는 cell의 고체전해질 용으로 적합하게 제조되었음을 알 수 있다.

### IV-3. SO<sub>2</sub>가스 감지 특성

#### IV-3-1. 온도의 영향

기존의 금속황산염에 비해 NASICON을 SO<sub>2</sub>가스 감지물질로 선택한 이유로는 내흡습성을 가지며, 온도변화에 따른 상변태에 의한 급격한 부피변화가 없고, 저온에서도 큰 이온전도성을 가진다는 점이다.

저온에서 NASICON 전해질로 제조한 cell의 사용가능성을 검토하기 위하여 예비실험으로 400℃에서 SO<sub>2</sub>가스에 대한 감지특성을 조사하였다. Fig.4는 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(Pt)를 지지전극으로 사용하여 제작한 3개 cell의 가스 감지특성을 조사한 것이다. Sample 전해질 1, 2, 3은 400℃에서 EMF 거동에 있어서 재현성을 보여주지 못하였다. 또한 Fig.5에서 보는 바와 같이 sample 1에 대해 10일간 조사한 장기안정성에 있어서도 동일한 SO<sub>2</sub>농도에 대해서 아주 심한 EMF 변화를 보였다. 측정온도를 450℃로 하였을 경우에도 여전히 불안정한 거동을 보였다. Fig.6은 절대온도의 변화에 따른 cell의 가스감지 거동을 plot한 것이다. 식 (18)에 의하면 주어진 SO<sub>2</sub>주입농도에 대하여 EMF는 온도의 1차 함수일 것으로 예상된다. 그러나 식 중의 K<sub>(6)</sub>과 K<sub>(15)</sub>도 온도의 함수이므로 정확히 linear 이라고는 볼 수 없다. 그렇다고 하더라도 K값의 변화는 ΔG에 대한 logarithmic 변화

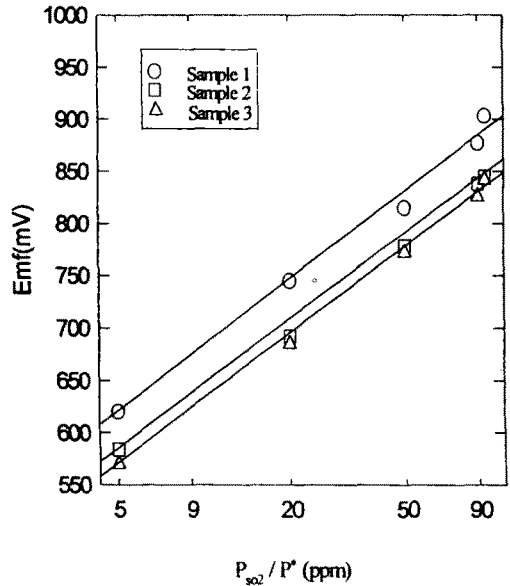


그림 4. 400℃에서 SO<sub>2</sub> 농도 변화에 따른 EMF 변화.  
Fig. 4. Emf change of the sensor elements as a function of logarithmic SO<sub>2</sub> concentration at 400℃

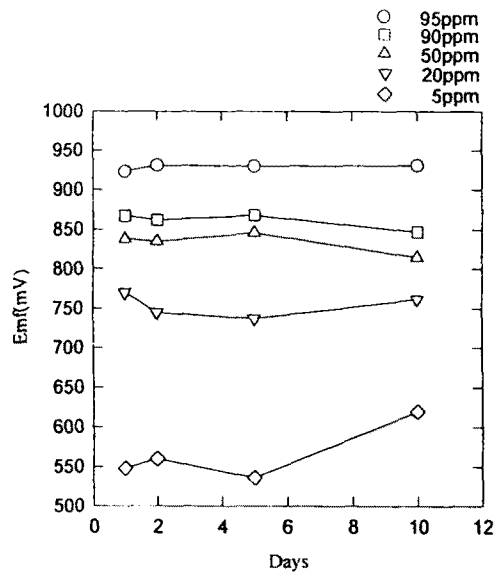


그림 5. 400℃에서 SO<sub>2</sub> 농도 변화에 따른 시편 1의 장기안정성.  
Fig. 5. Long term stability of sample 1 at 400℃ for various SO<sub>2</sub> concentrations.

이고, 또 K 값이 logarithm안에 있으므로 온도에 따른 EMF의 변화는 linear 하지 않지만, 급격한 변화는 없을 것으로 기대된다. 따라서 Fig.6에서 723K(=450°C)의 EMF 값이 curve의 경향을 나타내는 것으로 미루어 보건데, 이론치에 비해 작은 값을 가진다고 추측할 수 있다. 이는 이 온도에서 SO<sub>2</sub>로부터 평형 분압의 SO<sub>3</sub>로 변환이 완전히 이루어지지 않았음을 암시하고 있다. 그러나 500°C 이상에서 측정할 때에 EMF는 30일이 경과 했을 때에도 3mV 이내의 변화를 보이므로 매우 재현성이 높았다.

전기화학적 측면에서 보면, NASICON 양면에서 sodium이온의 활동도의 변화가 EMF를 유발시키고, 이 활동도의 변화는 SO<sub>2</sub>가스 농도에 따라 달라진다. 그러나 실제 전기화학반응에 참가하는 species는 SO<sub>2</sub>가 아니라 SO<sub>2</sub>에서 일부 변환된 SO<sub>3</sub>이다. 평형 SO<sub>3</sub> 분압을 얻기 위해서 activation energy를 극복하여야 하며, 이의 역할을 catalyst인 Pt mesh가 담당하고 있다. 그러나 온도가 낮으면 activation energy가 아주 크므로 Pt 촉매로도 SO<sub>2</sub>에서 쉽게 SO<sub>3</sub>로 변환을 할 수 없으므로 평형 분압의 SO<sub>3</sub>를 얻기 힘들게 된다. 이런 관점에서 볼 때, 백금 촉매에 의해 SO<sub>2</sub>로부터 SO<sub>3</sub>로 변환하여 평형분압의 SO<sub>3</sub>를 쉽게 얻을 수 있는 온도는 500°C 이상임을 알 수 있다. Takahashi에 의하면 30], 477°C 이상의 온도라야 백금촉매에 의해 쉽게 평형분압의 SO<sub>3</sub>가 얻어질 수 있다고 한다.

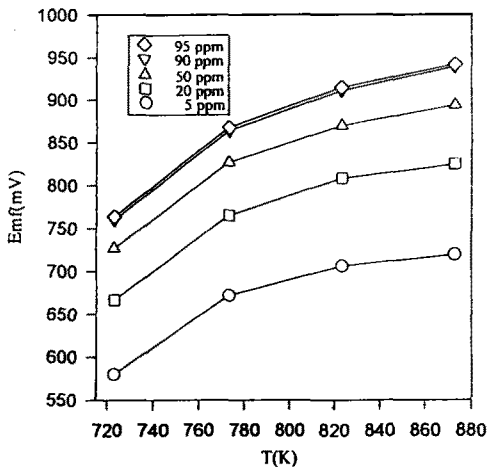


그림 6. 여러가지 SO<sub>2</sub>농도에서 온도변화에 따른 EMF 변화.

Fig. 6. Emf of the sensor elements as a function of temperature(K) at various SO<sub>2</sub> concentrations.

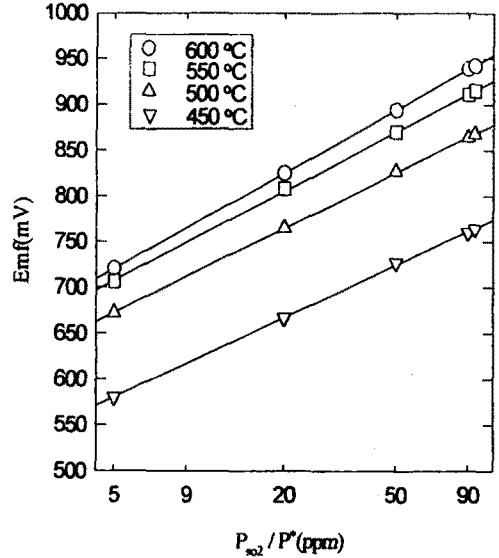


그림 7. 여러가지 온도에서 SO<sub>2</sub>농도 변화에 따른 EMF 변화.

Fig. 7. Emf of the sensor elements as a function of logarithmic SO<sub>2</sub> concentration at temperatures.

Fig.7은 여러 측정온도에 대한 NASICON을 포함하는 cell의 SO<sub>2</sub>가스 감지특성을 나타낸 것이다. 여기서 450°C의 자료는 평균값을 표시한 것이다. 온도를 450°C에서 600°C까지 순차적으로 상승시킬 경우에 각 반응에서 나타나는 기울기는 450°C, 500°C, 550°C, 600°C에서 각각 143.5, 153.4, 163.3, 173.2mV/decade 로써 이론적인 기울기 값과 거의 일치함을 보이고 있다.

#### IV-3-2. 응답 속도

Fig.8은 550°C에서 95ppm SO<sub>2</sub>에 대한 응답속도를 측정된 것이다. 평형에 도달하는 시간은 10분 정도이며, 90% 이상이 응답하는 시간은 4분 정도로서 응답속도가 약간 긴 편에 해당한다.

Fig.9는 NASICON pellet에 용착된 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(Pt) 지지전극의 표면사진이다. 보는 바와 같이 약간의 crack이 있는 평활한 표면을 가진다. 지지전극 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(Pt)에서의 평형화학반응은 식(19)로 표현되며, 이 반응의 속도가 빨라야 반응속도가 빨라질 수 있다. 그러나 평활한 표면은 가스상 SO<sub>2</sub>와 접촉면적이 작으므로 평형에 빨리 이르지 않고, 응답속도가 빠르지 않은 것으로 생각된다.



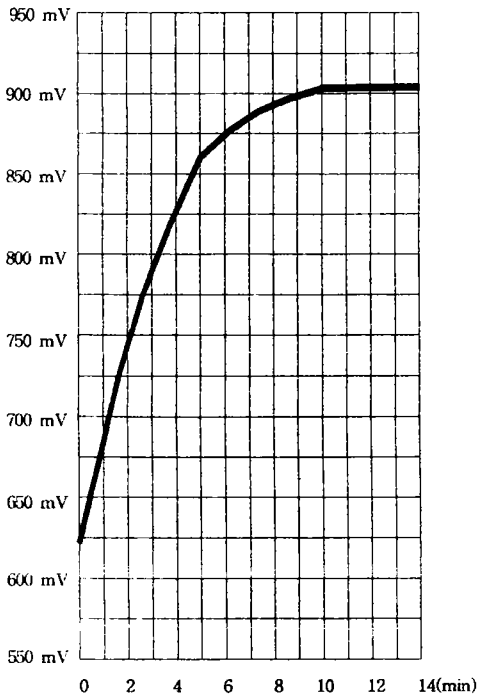


그림 8. 500°C, 95ppm SO<sub>2</sub>에서 센서의 시간-응답곡선.  
Fig. 8. Time response profile of the sensor element at 550°C for 95ppm SO<sub>2</sub>.

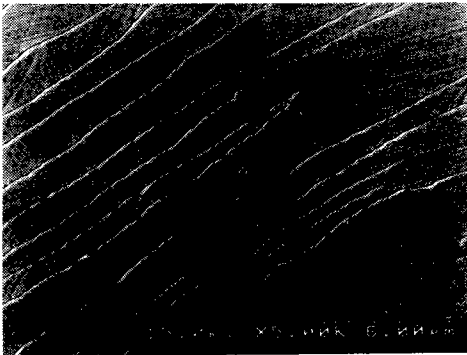


그림 9. NASICON 펠렛에 부착된 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(Pt) 지시 전극의 SEM 사진.  
Fig. 9. SEM photograph of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(Pt) indicator electrode attached on NASICON pellet.

**V. 결론**

혼합소결법을 이용하여 제조한 NASICON 전해질에 지시전극으로 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(Pt), 기준전극으로 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>(Pt)를

사용하여 제작한 cell의 감지특성을 조사하였다. 이때에 주입한 SO<sub>2</sub>가스의 농도는 5~95ppm이고, 측정온도는 450~600°C였다. SO<sub>2</sub> 가스에 대한 응답특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 열역학적 해석에 의하여 고체전해질/기준전극, 가스 /고체전해질 간의 화학반응은 일어나지 않는다.
- 2) 1150°C에서, 50시간 소결한 NASICON pellet은 소량의 ZrO<sub>2</sub>를 포함한 NASICON 상이었으며, 소결밀도가 96-99%로서 cell의 전해질로서 적합한 것이었다.
- 3) 제작된 cell은 500°C 이상에서 아주 안정된 Nernst 거동을 보였다. 또한 주입된 SO<sub>2</sub>가스로부터 평형분압의 SO<sub>3</sub>를 얻기 위해서는 500°C이상이어야 함을 알 수 있다. 500°C 이하에서는 제작된 sample 마다 다른 EMF 수치를 보였으며, 장기안정성에 있어서도 아주 불안정하였다.
- 4) 평형 응답속도는 10분이며, 약 90%의 응답은 4분 이내에 이루어졌다. 이러한 낮은 응답속도는 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(Pt) 기준전극의 평활한 표면조직에 기인하는 것으로 생각된다.

**VI. 참고 문헌**

- [1] 나진균, 이종범,정일래, 대기 오염 개론, pp. 60 (1993)
- [2] R. Perry and R. J. Young, Handbook of Air Pollution Analysis, Chapman and Hall, pp. 240-254 (1977)
- [3] K. J. Jacob and D. B. Rao, J. Electrochem. Soc.,126, 842 (1979)
- [4] E. L. Kwiedl and I. Simon, Nature, 181, 1529 (1958)
- [5] Y. Saito, K. Kobayashi and T. Maruyama, Solid State Ionics, 3/4, 393 (1981)
- [6] M. Gauthier and A. Chamberland, J. Electrochem. Soc., 124, 1579 (1977)
- [7] M. Gauthier, A. Chamberland, A. Belanger and M. Poirier, ibid., 124, 1584 (1977)
- [8] M. Gauthier, R. Bellemare and A. Belanger, ibid., 128, 371 (1981)

- [9] Q. G. Liu and W. L. Worell, *Chemical Metallurgy-A Tribute to Carl Wagner*, N. A. Gokcen ed., The Met. Soc. Warrington, PA, 43 (1981)
- [10] Q. G. Liu and W. L. Worrell, *Phys. Chem. of Extractive Metallurgy*, V. Kuduk and Y. K. Rao ed., The Met. Soc., Warrington, PA, 387 (1985)
- [11] M. Itoh and Z. Kozuka, *J. Electrochem. Soc.*, 133, 1512 (1986)
- [12] Y. Yan, N. Yamazoe, *Chem Letters*, 635 (1992)
- [13] M. Itoh, E. Sugimoto and Z. Kozuka, *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 25, 504 (1984)
- [14] Y. Yan, Y. Shimizu, N. Miura, N. Yamazoe, 7th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators, Yokohama, 356 (1993)
- [15] G. Rog, A. Kozłowska-Rog, K. Zakula, W. Boguse and W. Pycior, *J. Appl. Electrochem.*, 21, 308 (1991)
- [16] T. Maruyama, Y. Saito, Y. Matsumoto and Y. Yano, *Solid State Ionics*, 17, 281 (1985)
- [17] Y. Saito, T. Maruyama, Y. Matsumoto, K. Kobayashi and Y. Yano, *Solid State Ionics*, 14, 273 (1984)
- [18] Y. Saito, T. Maruyama, Y. Matsumoto and Y. Yano, *Proceed. Int. Meeting on Chemical Sensors Vol.17*, Anal. Chem. Symp. Series, Elsevier, NY. 326 (1983)
- [19] J. B. Goodenough, H. Y-P. Hong and J. A. Kafalas, *Mat. Res. Bull.*, 11, 203 (1976)
- [20] E. Siebert, A. Caneiro, P. Fabry and M. Levy, *J. Electroanal. Chem.*, 286, 245 (1990)
- [21] P. Fabry, E. Siebert, *Chemical Sensor Technology*, vol 4, Elsevier, Tokyo, 111 (1992)
- [22] 박정우, NASICON 전해질 제조 및 SO<sub>2</sub> 가스 감지 특성 연구, 영남대 석사 학위 논문 (95년 12월)
- [23] Y. Saito, T. Maruyama and S. Sasaki, *表面科學*, 5, special issue, 262 (1984)
- [24] ASTM standard C373-72 (reapproved 1977)
- [25] O. Kubschewski and C. B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, (5th ed.), int. Series on Mat. Sci. and Technol, Pergamon press, 267 (1979)
- [26] I. Barin and O. Knack, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag (1973) and Supplement (1977)
- [27] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, Part I and II, VCH, (1989)
- [28] S. D. Choi Ph. D. Thesis, U. of Michigan (1985)
- [29] R. S. Gordon, G. R. Miller, B. J. McEntire. E. D. Beck. and J. R. Rasmussen, *Solid State Ionics*, 3/4, 243 (1981)
- [30] T. Takahashi, *high Conductivity Solid ionic Conductors recent Trends and Applications* 513 (1987)

---

 著 者 紹 介
 

---

## 최 순 돈

「센서학회지제4권 제1호」 논문95-4-1-06, p.42 참조.  
현재 영남대학교 금속 및 재료공학부 교수



## 이 광 범

1967년생. 1994년 영남대학교 금속공학과 졸업(공학사). 1996년 8월 영남대학교 금속공학과 졸업(공학석사). 1996년 8월 ~ 현재 한보철강 근무.