

YSZ 전해질을 이용한 농담전지식 자동차용 NO_x센서

박진수 · 박광철 · 박종욱[†]

Potentiometric NO_x sensors for automotive exhaust using YSZ(yttria stabilized zirconia) electrolyte

Jinsu Park, Kwangchol Park, and C. O. Park[†]

Abstract

Two kinds of new NO_x sensing mechanism was proposed and examined. One of those was potentiometric sensor based on the measurement of decomposed oxygen from NO using YSZ porous diffusion barrier and Pd catalytic electrode. The sensor based on decomposed oxygen measurement responded to the range of 300-1000 ppm NO in N₂ environment and the sensitivities were coincident with theoretical values at 700 and 800 °C but the decomposition rate depended on gas flow rate. The other sensor was equilibrium potentiometric type using Gd₂O₃-nitrates solid solution as sensing material. The sensor using Gd₂O₃-nitrates solid solution was suitable for NO_x sensing at 700 °C in 5 % oxygen and the sensitivity was 19.3 mV/decade. However, long term stability of the sensing material at high temperature was not sufficient.

Key Words : NO_x sensor, exhaust gas, YSZ, diffusion barrier

1. 서 론

자동차 배기가스는 대표적 대기 오염물질인 NO_x 배출의 주된 요인으로 세계 각국은 NO_x를 포함한 자동차 배출 유해가스의 양을 줄이기 위해 점차 강화되는 규제법을 만들고 이를 엄격히 준수하도록 하고 있다^[1,2]. 특히 가솔린 엔진에 비해 열효율이 좋아 연비의 측면에서 큰 장점을 가지고 있는 디젤 자동차 배기가스에 대한 규제계획의 초점은 NO_x와 입자상 물질(PM)이다.

PM저감을 위해서는 DPF(diesel particulate filter), NO_x 저감을 위해서는 SCR(selective catalytic reaction) 혹은 LNT(lean NO_x trap)의 후처리 장치가 필수적이다. NO_x저감을 위한 후처리 장치(DeNO_x system)로 주목을 받고 있는 기술은 SCR과 LNT인데, 이들 시스템의 효율적인 운영을 위해서는 실시간으로 측정 가능한 NO_x센서가 필수적이다. SCR은 NO_x가스와 직접적으로 반응하여 물과 질소를 생성하는 촉매물질(urea)을 배기가스 내에 분사하여 NO_x를 제거하는 것인데, 분

사되는 촉매물질의 양은 배기가스중의 NO_x의 양을 실시간으로 측정하여 결정하게 된다. LNT는 희박연소시에 NO_x저장장치(NO_x trap)에 NO_x를 흡착시키고, NO_x저장장치가 포화될 경우 농후연소로 연소조건을 바꾸어 흡착된 NO_x를 질소로 변환시켜 제거하는 시스템이다. 여기서 NO_x센서는 NO_x 저장장치 바로 후단의 NO_x농도를 측정하여 희박연소와 농후연소의 전환시점을 결정한다^[3-5].

이와 같은 자동차용 NO_x센서는 높은 온도와 부식성 환경에서 장기간 그리고 안정적으로 거동 가능한 재료로 구성되어야만 한다^[6-8]. 본 연구에서는 자동차용 산소센서의 재료로 배기가스환경에 적합한 YSZ(yttria stabilized zirconia)전해질을 이용한 새롭고 단순한 구조를 갖는 NO_x 센서를 제작하고 그 감지 특성을 평가하였다.

2. 감지원리 및 실험방법

2.1. NO_x분해에 의한 산소측정방법

NO_x분해에 의한 산소농도 측정법은 NO_x 가스를 촉매전극을 이용하여 N₂와 O₂로 분해하여 생성된 O₂의

한국과학기술원 신소재공학과(Dept. of Materials Sci. and Eng., KAIST)

[†]Corresponding author: cops@kaist.ac.kr

(Received : October 1, 2007, Accepted : October 11, 2007)

분압을 기준전극의 일정한 O₂의 분압과의 차이에 의해서 생성되는 기전력을 측정하여 NOx를 감지하는 방법이다. 센서로 유입되는 가스의 산소분압이 10⁻² atm 이하에서는 NO₂의 양은 NO의 1%정도이므로, 센서내의 산소분압을 낮추면 센서로 유입되는 배기가스중의 NOx는 모두 NO로 단일화 시킬 수 있다. 또한 센서내의 산소분압을 10⁻²~10⁻¹⁵ atm으로 유지시키면 NO는 촉매전극위에서 N₂와 O₂로 분해하게 된다^[9]. 이렇게 촉매 전극위에서 분해된 산소는 다공성 확산 방지막에 의하여 센서 밖으로 유출되는 것이 방지되어 촉매전극에서는 NOx에 의해 분해된 산소분압이 유지된다.

그림 1는 NOx 분해를 이용한 NOx센서의 개략도이다. 전해질은 분말형태의 YSZ를 1.5 ton의 압력으로 성형 후 200 MPa에서 CIP(Cold Isostatic Press)하고 1350 °C에서 8시간동안 소결을 하였다.

소결된 YSZ전해질에 먼저 Pt 기준전극과 Pd 측정전극을 형성하고 Pt wire로 연결하였다. 여기서 Pt 전극은 1000 °C에서 30분, Pd 전극은 1300 °C에서 60분 동안 열처리를 하였다. 전극 처리가 끝난 후 측정 전극 쪽 홈에 YSZ분말과 organic binder를 혼합한 YSZ paste를 채우고 1100 °C에서 1시간동안 열처리하여 다

공성 확산 방지막을 형성하였다. 그리고 기준전극의 산소분압이 일정히 유지되도록 기준전극이 있는 홈에 Cu/Cu₂O 혼합물을 채운 후 sealing glass를 이용하여 외부와 밀폐하였다. 산소 펌핑셀은 YSZ 펠렛의 양쪽에 Pt전극을 만들어 양단에 전압을 가해줌으로서 만들 수 있다. 그림 2는 이와 같은 과정으로 제조된 NOx분해에 의한 산소농도 측정 NOx센서의 광학사진으로 (a)는 산소펌핑셀이 없는 센서이고, (b)는 산소펌핑셀이 있는 센서이다.

만약 NOx분해율이 100%라면 측정전극 바로 위의 산소분압은 유입된 NOx분압의 반이되므로 측정되는 기전력과 NOx농도와의 상관관계는 식 (1)과 같다. 그러나 NOx가 완벽히 산소와 질소로 분해되지 않는다면 식 (2)와 같이 기전력은 NOx분압과 분해율에 관계된다.

$$ENF = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{\frac{1}{2} P_{NO}}{P_{O_2}^{CuO/Cu_2O}} \right) \quad (1)$$

$$E = \frac{RT}{4F} \ln P_{O_2}^{CuO/Cu_2O} - \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{1}{2} \times rate^{decom} \right) - \frac{RT}{4F} \ln P_{NO} \quad (2)$$

2.2. Gd₂O₃-nitrates solid solution을 이용한 NOx센서

몇몇의 연구자들은 양이온전도체와 nitrite혹은 nitrate를 감지물질로 하여 평형반응을 이용하는 NOx 감지방법을 제안하였다. 그러나 순수한 nitrite, nitrate는 녹는점이 500 °C 이하이며 그보다 더 낮은 온도에서 감지물질이 분해되는 것이 관찰되었다^[10,11]. 그러므로 평형반응을 이용한 NOx감지법을 배기가스내 NOx센서로 적용하기 위해서는 감지물질의 고온안정성을 향상시키는 것이 필요하다.

NOx감지물질의 고온 안정성을 향상시킬 수 있는 방법으로는 격자상수가 큰 산화물에 비교적 녹는점이 높은 nitrate인 Ba(NO₃)₂와 Sr(NO₃)₂를 고용시켜 새로운 감지물질을 합성하는 것을 고안하였다. 그림 3은 YSZ를 전해질로, 금속/금속산화물을 기준전극으로, oxide-nitrate solid solution을 감지물질로 이용한 센서의 모식도이다. 이와 같은 센서에서 감지전극쪽의 산소분압이 일정하게 유지된다면, 감지셀이 나타내는 기전력은 식 (3)와 같이 NO 혹은 NO₂분압에 좌우될 것이다.

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln P_{(NO,NO_2)} \quad (3)$$

Oxide-nitrate solid solution을 감지물질로 이용한 센서의 제작은 NOx분해에 의한 산소농도 측정 센서와 마찬가지로 성형 후 소결한 YSZ 전해질과 Cu/Cu₂O 혼합

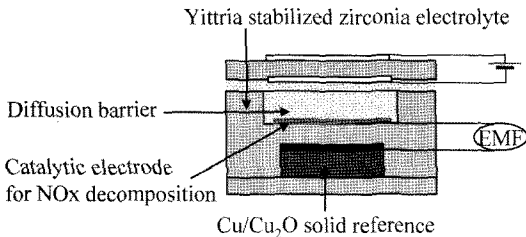


그림 1. NOx 분해를 이용한 산소농도 측정 NOx 센서의 개략도

Fig. 1. Schematic diagram of NOx sensor using NOx decomposition.

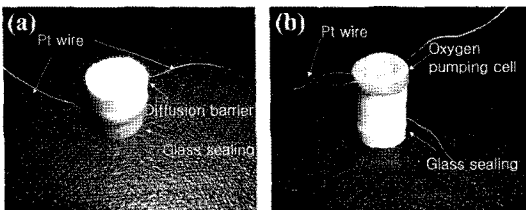


그림 2. NOx 분해에 의한 산소농도 측정 NOx 센서의 광학사진 (a) 산소펌핑셀이 없는 센서, (b) 산소펌핑셀이 있는 센서

Fig. 2. Optical images of NOx sensor using NOx decomposition (a) without oxygen pumping cell, (b) with oxygen pumping cell.

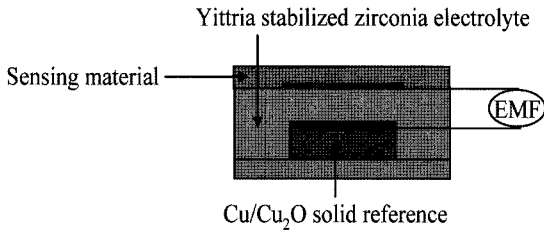
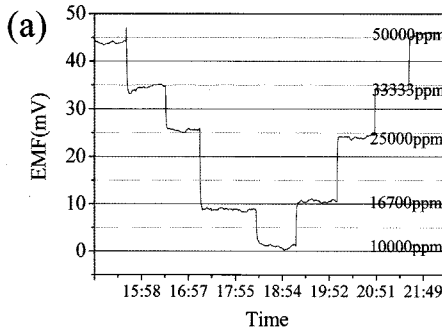


그림 3. Gd_2O_3 -nitrates solid solution을 이용한 NO_x 센서의 개략도

Fig. 3. Schematic diagram of NO_x sensor using Gd_2O_3 -nitrates solid solution.

물을 고체기준물질로 사용하였다. 감지물질은 Gd_2O_3 , $Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$ 를 24시간 습식혼합한 후 건조시키고, 열처리하여 얻어진 분말을 organic binder에 섞어 paste 형태로 제작하여 감지전극위에 도포하였다.



3. 실험 결과

3.1. NO_x 분해에 의한 산소농도 측정 NO_x 센서의 감지특성

NO 가스의 분해와 동시에 산소전극으로 사용가능한 귀금속 전극은 Pt, Pd, Rh, Ag, Au등인데 이중에서 NO 분해율이 가장 높은 촉매전극은 Pd 전극이었다. 그림 4는 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 30분 동안 열처리한 Pd 촉매 전극의 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 NO_x 감지특성이다. 측정전극쪽에 유입된 가스는 NO 가스와 N_2 가스를 혼합하여 NO 50000 ppm, 33000 ppm, 25000 ppm, 16700 ppm, 10000 ppm 으로 변화시키고, 다시 역순으로 NO 분압을 증가시키면서 센서가 나타내는 기전력을 측정하였다. 센서의 기전력은 각각의 NO 가스 분압에 대하여 일정한 값을 보이고 있으며, NO 가스 분압 변화에 의한 기전력이

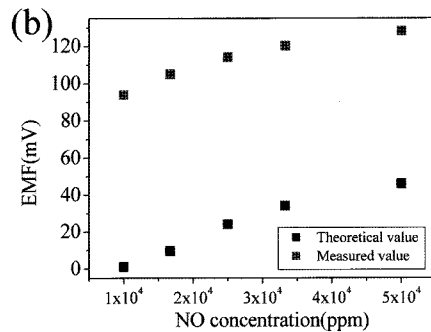


그림 4. $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 열처리된 Pd 전극을 NO_x 분해촉매로 사용하는 NO_x 센서의 $700\text{ }^\circ\text{C}$, 유량 300 cc/min 에서의 NO 감지 특성 (a) NO 농도에 따른 기전력변화, (b) 센서의 NO 에 대한 감도 그래프

Fig. 4. In the temperature of $700\text{ }^\circ\text{C}$ and the flow rate of 300 cc/min , NO sensing behavior of NO_x sensor with Pd catalytic electrode heated at $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (a) EMF responses with NO partial pressure and (b) EMF as a function of NO partial pressure.

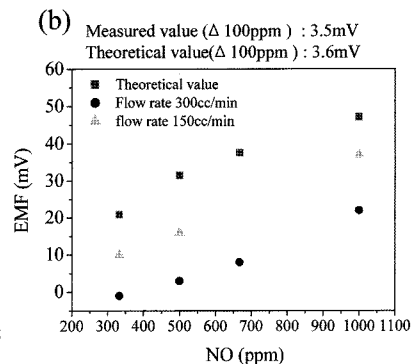
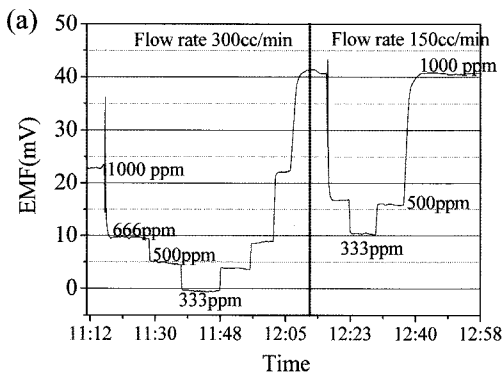


그림 5. $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 열처리된 Pd 전극을 NO_x 분해촉매로 사용하는 NO_x 센서의 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 에서의 NO 감지특성 (a) NO 농도에 따른 기전력변화, (b) 센서의 NO 에 대한 감도 그래프

Fig. 5. In the temperature of $700\text{ }^\circ\text{C}$, NO sensing behavior of NO_x sensor with Pd catalytic electrode heated at $1300\text{ }^\circ\text{C}$ (a) EMF responses with NO partial pressure and (b) EMF as a function of NO partial pressure.

안정화되는 데는 약 2~3분 정도가 소요되었다.

센서의 기전력과 NO 가스 분압은 Nernstian 관계를 따르고 있음을 그림 4(b)에서 알 수 있다. 그러나 고체 기준물질의 700 °C에서의 평형 산소분압을 기준으로 하고 NO가 완전히 분해된다는 가정하의 이론값에 비하면 실제 측정된 기전력은 상당히 작은 값을 나타낸다. 실제로 측정된 기전력에서 계산된 촉매전극에서의 NO분해율은 2 %밖에 되지 않는다.

NO분해율을 높이기 위하여 Pd 촉매전극을 1300에서 1시간동안 열처리해서 700 °C와 800 °C에서 그림 5와 6의 NO 가스 감지특성을 얻었다. 이 센서는 Pd 촉매전극을 1000에서 처리한 센서와 비슷한 회복성, 반응속도 특성을 가지고 있었으며 낮은 NO 분압 범위인 100~1000 ppm 범위에서 42 % 정도의 높은 분해율을 보이고 있다. 또한 700 °C에서 이론감도 3.5 mV/Δ100 ppm와 동일한 측정감도 3.6 mV/Δ100 ppm, 800 °C에서 이론감도 3.7 mV/Δ100 ppm와 동일한 측정감도 3.7 mV/Δ100 ppm를 나타내었다. 그러나 센서의 절대값이 유입되는 가스의 유량에 크게 의존함을 나타내었다. 이러한 센서를 자동차 배기가스용 NOx센서로 응용하기 위해서는 센서로 유입되는 가스의 흐름을 정확히 제어할 수 있어야 한다.

3.2. Gd₂O₃-nitrates solid solution을 감지물질로 이용한 NOx센서의 감지특성

녹는점이 가장 높은 nitrate인 Sr(NO₃)₂와 Ba(NO₃)₂가 Gd₂O₃에 고용된 물질이 평형전위형 NOx센서의 감지물질로 사용되었다. 합성된 감지물질이 nitrate가 Gd₂O₃의 격자사이에 고용된 solid solution을 이루는지

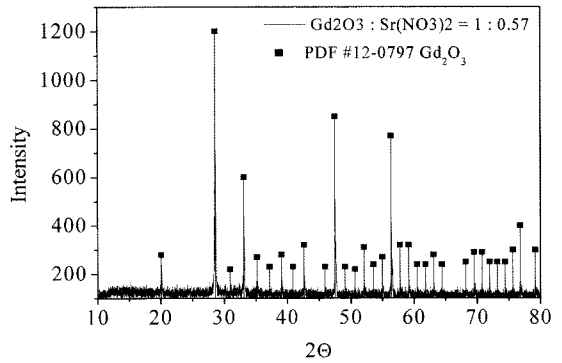


그림 7. Gd₂O₃와 Sr(NO₃)₂가 몰비로 1 : 0.57로 혼합된 감지물질의 XRD패턴과 순수한 Gd₂O₃의 XRD패턴 비교

Fig. 7. Comparison of XRD pattern measured from Gd₂O₃-Sr(NO₃)₂ solid solution (1 : 0.57 mole ratio) and JCPDS 12-0797(Gd₂O₃).

표 1. 합성된 물질의 격자상수의 크기와 고용된 Sr(NO₃)₂의 농도 사이의 상관관계

Table 1. The Lattice Parameter Change with Sr(NO₃)₂ Mixedamount

Mole ratio	Lattice parameter
Gd ₂ O ₃	10.8130 Å
Gd ₂ O ₃ :Sr(NO ₃) ₂ = 1 : 0.34	10.8142 Å
Gd ₂ O ₃ :Sr(NO ₃) ₂ = 1 : 0.57	10.8159 Å

확인하기 위하여 XRD분석을 수행하였다. 그림 7은 Gd₂O₃와 Sr(NO₃)₂가 몰비로 1:0.57로 혼합되어 800 °C에서 하소된 감지물질의 XRD패턴과 순수한 Gd₂O₃의 XRD패턴을 비교한 것이다. 그림 7에서 보듯이 합성된

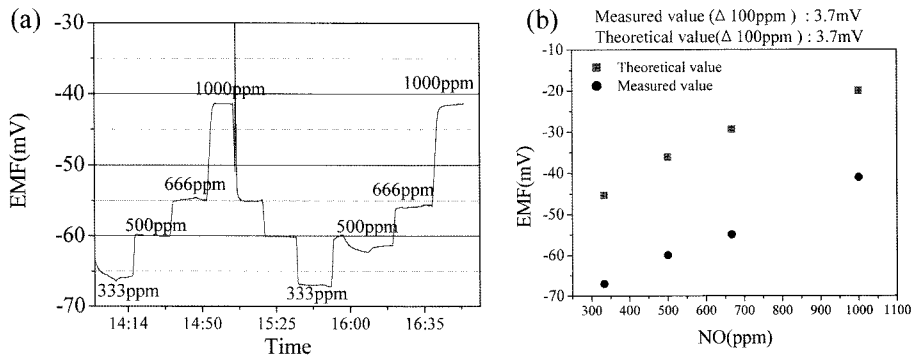


그림 6. 1300 °C에서 열처리된 Pd 전극을 NOx 분해촉매로 사용하는 NOx 센서의 800 °C, 유량 300 cc/min에서의 NO 감지특성 (a) NO 농도에 따른 기전력변화, (b) 센서의 NO에 대한 감도 그래프

Fig. 6. In the temperature of 800 °C and the flow rate of 300 cc/min, NO sensing behavior of NOx sensor with Pd catalytic electrode heated at 1300°C (a) EMF responses with NO partial pressure and (b) EMF as a function of NO partial pressure.

감지물질의 XRD패턴은 순수한 Gd_2O_3 의 XRD패턴과 일치하는 것으로 보아 $Sr(NO_3)_2$ 는 Gd_2O_3 의 격자사이에 고용되어 있음을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 합성된 물질의 격자상수의 크기와 고용된 $Sr(NO_3)_2$ 의 농도 사이의 상관관계에서도 알 수 있다. 표 1은 $Sr(NO_3)_2$ 의 농도와 합성된 감지물질의 격자상수의 관계를 나타내는 표로 $Sr(NO_3)_2$ 의 농도가 증가할수록 점차 감지물질의 격자상수가 커지는 것으로 보아 nitrate가 Gd_2O_3 에 고용되어 solid solution을 이룬다는 것을 뒷받침한다.

다양한 $Sr(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$ 와 Gd_2O_3 모상의 비율중에서 몰비로 1:0.34:0.1인 Gd_2O_3 - $Sr(NO_3)_2$ - $Ba(NO_3)_2$ 의 혼합물질을 800 °C에서 4시간 하소하여 얻어진 감지물질이 가장 탁월한 NOx 감지특성을 보였다. 그림

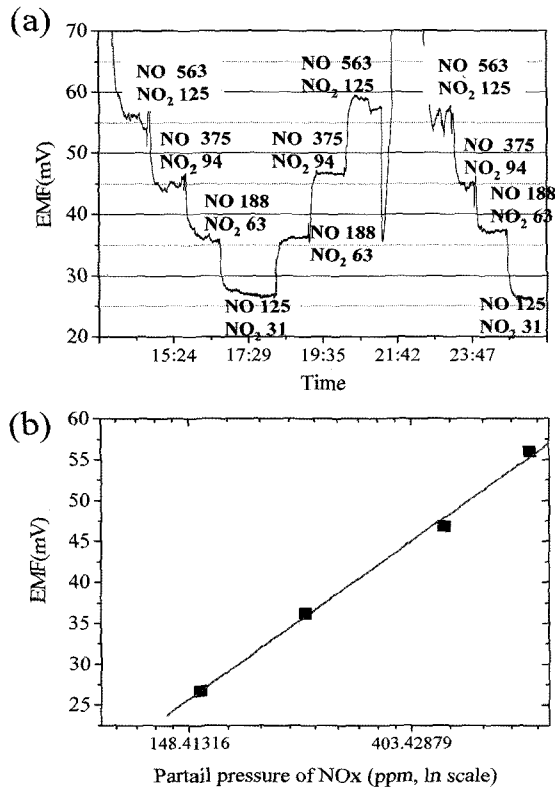


그림 8. 몰비 1:0.34:0.1인 Gd_2O_3 - $Sr(NO_3)_2$ - $Ba(NO_3)_2$ 를 감지물질로 하는 센서의 700 °C, 산소 5%에서 NOx감지 특성 (a) NOx농도에 따른 기전력변화, (b) NOx에 대한 감도 그래프

Fig. 8. NOx sensing behavior of the sensor which has sensing material of Gd_2O_3 - $Sr(NO_3)_2$ - $Ba(NO_3)_2$ with mole ratio 1:0.34:0.1 at 700 °C and 5% oxygen (a) EMF change with NOx partial pressure and (b) dependence of EMF on the logarithmic concentration of NOx.

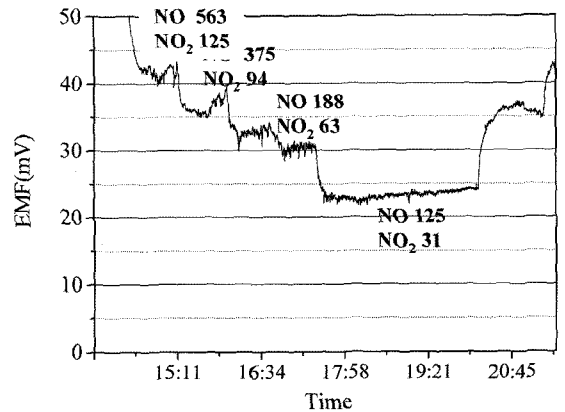


그림 9. 퇴화된 센서의 NOx 감지거동
Fig. 9. NOx sensing behavior of degraded sensor.

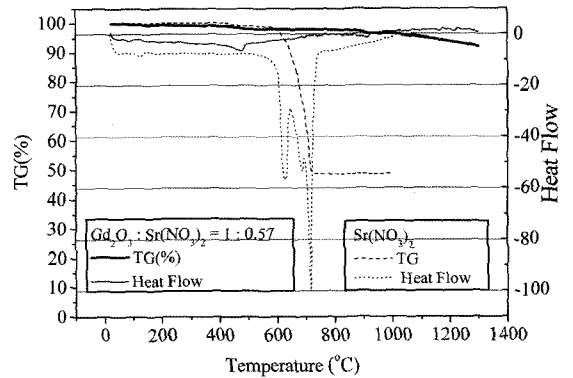


그림 10. Nitrate solid solution과 $Sr(NO_3)_2$ 의 TG 그래프 비교
Fig. 10. Comparison of TG graph from nitrate solid solution and $Sr(NO_3)_2$.

8은 700 °C, 산소 5%로 유지된 분위기에서 다양하게 NOx농도를 변화시키면서 기전력의 변화를 측정한 그래프이다. NO와 NO₂의 비율은 자동차 배기가스와 유사하게 NO가 전체 NOx에서 70-80%를 유지하게 하였다. 그림 8의 (b)에서 보아서 알 수 있듯이 센서의 기전력과 NOx농도사이의 관계는 식 (3)의 Nernst equation을 따르고 있으며, 식 (3)에서 상수 n은 2였다.

그러나 이와 같은 nitrate를 고용시켜 합성된 NOx감지물질의 수명은 700 °C에서 20시간을 넘지 못하였다. 그림 9는 센서가 퇴화된 상태를 나타낸다.

3. 결 론

두 가지의 새로운 전기화학식 NOx센서의 감지특성을 평가하였다. 먼저, 1300 °C에서 열처리된 Pd전극을

NO분해 촉매전극, YSZ를 전해질로, 다공성 YSZ paste를 diffusion barrier로 하고, Cu/Cu₂O혼합물을 고체기 준물질로 하는 NO 가스의 분해로 발생한 산소로 기전력을 측정하는 NOx 센서의 감지특성은 700°C와 800°C에서 NO 가스 분압의 변화에 대한 빠른 반응성을 나타내며, 이론 감도와 측정감도가 동일하였다. 그러나 이러한 방식의 NOx센서는 센서의 절대 값이 유입되는 가스의 유량에 크게 의존함을 보여 자동차 배기가스용 NOx센서로 응용하기 위해서는 센서로 유입되는 가스의 흐름을 정확히 제어할 수 있어야 한다.

Nitrate를 산화물에 고용시켜 NOx 감지물질로 하는 평형전위 센서 중에서 몰비 1:0.34:0.1인 Gd₂O₃-Sr(NO₃)₂-Ba(NO₃)₂를 감지물질로 하는 센서가 700°C, 산소 5%에서 탁월한 NOx감지 특성을 보였다. 자동차배기가스의 NOx구성과 유사한 NOx에 대하여 센서의 신호는 NOx농도에 대수적 관계를 나타내었으며 감도는 19.3 mV/decade였다. 그러나 nitrate를 산화물에 고용시켜 감지물질의 고온안정성을 높히려는 시도는 감지물질의 수명이 700°C에서 20시간이내인 것을 고려하면 충분하지 않다고 생각된다.

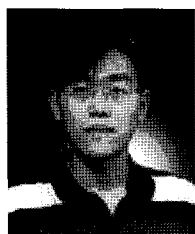
감사의 글

이 논문은 2004년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2004-041-D00327)

참고 문헌

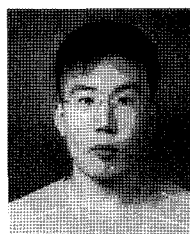
[1] K. M. Adams, J. V. Cavataio, and R. H. Hammerle, "Lean NOx catalysis for diesel passenger cars: Investigating effects of sulfur dioxide and space velocity", *Applied Catalysis B*, vol. 10, pp. 157-181, 1996.

- [2] D. Bosteels and R. A. Searles, "Exhaust emission catalyst technology", *Platinum Metals Rev.*, vol. 46, no. 1, pp. 27-36, 2002.
- [3] Kanemitsu Nishio, *The fundamentals of automotive engine control sensors*, Fontis media, Lausanne, pp. 117-125, 2001.
- [4] D. L. West, F. C. Montgomery, and T. R. Armstrong, "Electrically biased NOx sensing elements with coplanar electrodes", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 6, pp. H74-H79, 2005.
- [5] D. C. Skelton, R. G. Tobin, D. K. Lambert, C. L. DiMaggio, and G. B. Fisher, "A surface-science-based model for the selectivity of platinum-gold alloy electrodes in zirconia-based NOx sensors", *Sensors and Actuators B*, vol. 96, pp. 46-52, 2003.
- [6] Francis Ménil, Véronique Coillard, Claude Lucat, "Critical review of nitrogen monoxide sensors for exhaust gases of lean burn engines", *Sensors and Actuators B*, vol. 67, pp. 1-23, 2000.
- [7] 최무희, 마대형, "진공증착법으로 제조한 In₂O₃ 나노벨트막의 NO가스감지특성", *센서학회지*, 제15권, 제6호, pp. 406-410, 2006.
- [8] 조우성, 문승일, 백경갑, 박정호, 주병권, "패턴이 형성된 탄소나노튜브 매트릭의 이산화질소 감응 특성", *센서학회지*, 제15권, 제3호, pp. 199-204, 2006.
- [9] B. G. Nair, J. A. Nachlas, and M. Middlemas, "NOx gas sensor method and device", *United States Patent*, patent no. US007217355B2, 2007.
- [10] N. Miura, S. Yao, Y. Shimizu, and N. Yamazoe, "New auxiliary sensing materials for solid electrolyte NO₂ sensors", *Solid State Ionics*, vol. 70-71, pp. 572-577, 1994.
- [11] H. Kurosawa, Y. Yan, N. Miura, and N. Yamazoe, "Stabilized zirconia-based NOx sensor operative at high temperature", *Solid State Ionics*, vol. 79, pp. 338-343, 1995.



박진수

- 2002년 2월 고려대학교 재료금속공학부 (공학사)
- 2004년 2월 한국과학기술원 신소재공학과(공학석사)
- 2004년~현재 한국과학기술원 신소재공학과 박사과정
- 주관심분야 : 자동차용 센서, 전기화학센서, 고체전해질



박광철

- 2003년 2월 고려대학교 재료금속공학부 (공학사)
- 2005년 2월 한국과학기술원 신소재공학과(공학석사)
- 2005년~현재 한국과학기술원 신소재공학과 박사과정
- 주관심분야 : ALD, 자동차용 센서



박종욱

- 1979년 2월 서울대학교 금속공학과 (공학사)
- 1985년 9월 Ohio State University 금속공학과(공학박사)
- 1985년~1986년 Univ. of Pennsylvania, Post Doctor
- 1986년~1988년 금성중앙연구소 연구실장
- 1988년~현재 한국과학기술원 신소재공학과 교수
- 주관심분야 : 전기화학, 화학센서, 바이오센서