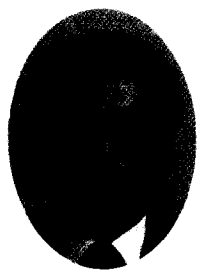
고체전해질형 이산화탄소가스 센서기술



김귀열
한국전기연구소 전기재료연구부
선임연구원

1. 머릿말

전세계는 지구온난화의 영향으로 엘리뇨등 지구환경을 저해하는 온실가스의 확산으로 이의 극복을 위한 도전을 받고 있으며, 이러한 온실가스 확산에 적극적으로 대응해 나가기 위하여 다 자간의 협상을 통해 이루어 낸 결실로 기후변화협약을 들수 있으며, 이러한 협약을 통해 인간의 지구보호 의사가 크게 나타나고 있다.

그러나 이러한 다 국간의 협상에 대한 각국의 입장은 이산화탄소 배출에 관하여 첨예하게 대립되고 있다. 특히 일정수준의 이산화탄소를 이미 배출하고 경제발전을 이룬 구미 선진국과 최근에야 경제 초석을 다지기 시작하여 이산화탄소를 크게 배출할 수 밖에 없는 개도국의 입장은 경제지원과 기술이란 문제로 서로 상호간의 첨예한 대립을 나타내고 있다.

한편 지구온난화를 완화시키기 위해서는 화석연료의 연소에 의한 이산화탄소의 발생을 줄이는 것이 가장 중요한 일이 되겠지만, 인류가 어느정도의 경제발전이나 사회생활을 영위하기 위한 에너지의 소비는 피할 수 없는 것이다.

따라서 배출되는 이산화탄소가 그대로 대기중으로 방출되어 지구온난화를 유발하는 것을 최소한 줄이기 위해서는 어느정도의 이산화탄소를 배출하는 곳으로부터 회수하여 화학연료로 사용한다든가 농림이나 생물학적인 처리로 고정화시키는 방법을 강구할 필요가 있다.

지구온난화대책으로서 CO_2 대책기술에는 여러가지 방법이 있지만, 기존의 화석연료(석탄, 석유, LNG등)를 사용하는 대량의 CO_2 고정발생원을 대상으로서, 이들의 배기가스로부터 CO_2를 분리회수하고 자연에너지에서 얻어진 수소와 반응시켜 다시 유용한 화학물질을 합성하는 개념에서 연구개발이 시작되었다.

우리나라의 온실가스 배출현황을 보면, 1995년 기준 CO_2 의 비중은 91%을 나타내고 있으며, 그들의 주 배출원이 에너지부문에서 83%를 차지한다. 이는 에너지부문에서 적극적으로 대응책을 마련해야 함을 제시하고 있다.

한편 부문별 이산화탄소 배출과 전망을 살펴보면, 1995년 기준 CO_2 최대배출분야는 제조업이 40.5%를, 철강업이 15.9%, 석유화학이 7.2%로 이들 3개 업종이 63.6%를 차지하는 것으로 나타났다. CO_2 배출전망은 2010년에는 197%로 증가할 것으로 추정되며, 주요부문은 제조업, 산업발전등을 포함한 에너지산업과 가정부문에서의 배출량이 83% 수준을 이루고 있기 때문에 이러한 분야에 대한 기술적개선이 요구된다.

특히 우리나라는 산업구조 여건상 에너지 다소비형 중화학 산업구조의 고도성장을 추구하기 때문에 1차에너지소비 및 에너지부문의 이산화탄소 배출량의 증가가 폭발적 추세에 있으므로 온실가스 배출의 감소를 위한 방안이 긴요하게 되었다.

국내의 입장에서는 지구온난화 방지를 위한 온실가스 저감기술중 이산화탄소 배출저감 관련기술의 현재 수준은 전반적으로 초보적인 단계이며, 외국 기술수준에 비해 약 30% 정도의 수준에 있다고 할 수 있으며, 앞으로 다가올 온난화 가스저감을 위한 국제적 압력에 능동적으로 대처하기 위하여 국내에서도 독자적인 제반 기술개발 계획이 필요하다고 할 수 있다.

최초의 고체전해질 CO_2센스는 1977년에 카나다의 Gauthier등에 의해 제안되었다. 이원리는 K_2CO_3을 이온전도체로서, 그양면에 Pt극을 부착하여 가열하면, 양극부근에서의 피검CO_2가스의 농도차가 있으면 그면의 K_2CO_3해리평형의 상태로 차가 생겨, 그것을

양Pt극의 전위의 변화로서 취한 것이다.

일본은 1984년에 금속염의 이온 전도체인 고체전해질의 일부에 그 금속염을 태워서 형성하고, 그표면의 잔여부분을 완전밀폐로 한 센스소자가 출원되었다. 그후 고체전해질에 NASICON을 사용한 Na+ 전도체의 것이 발표되었다. 그후 이계통의 것이 본격적으로 연구되어 센스화되었지만, 사용한 Na_2CO_3의 흡습성이 결점이기 때문에 센스의 실용화에 접근하지 못했다.

이흡습성의 개선을 위하여, 물에 대한 용해성이 대단히 작은 알카리류 탄산염인 $BaCO_3$, $CaCO_3$, $SrCO_3$등을 Na_2CO_3에 대하여 몰비로서 1:1 이상 가한 혼합금속염이 제안되고 있으며, 비교적내수성이 양호한 Li_2CO_3계에 연구가 집중되고 있다.

한편 고체전해질도 그것에 수반하여 Li+ 계, NASICON에 glass계의 $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$를 첨가한 것 , MgZrPSiO 전해질등이 검토되며 또 ZrO_2에 알카리탄산염을 첨가한 것에서도 그 얇은 계면 생성물이 이온 전도체로 되어 동작하는 일도 확인되어 연구는 다양화하였다. 단 고체전해질 및 그 전극계면이 장시간사용할 때 열적, 전기적특성이 안정하게 유지되는가가 가장 기본적인 문제로 남는다.

본 보고에서는 이산화탄소가스센스의 일반적인 개요에 대하여 살펴보기로 한다.

2. 가스센스의 종류

가스센스는 가스분자를 인식하는 기능(인식기능)과 그것을 전기(광)신호로 변환하는 기능(변환기능)을 지녀야만 한다. 각각의 기능을 어떻게 얻고, 조합하느냐에 따라 여러종류의 가스센스가 구축되게 된다.

가스분자의 인식은 분자량이나 분자진동등의 물리적성질에 근거하면 확실하지만 얻어진 센스는 크기가 크고 고가이다. 데이터취득에 시간이 걸리고 feedback 제어에 적합하지 않는등 문제가 있다. 한편 가스분자는 고체표면으로 흡착하고, 혹은 더욱 반응하는 성질을 지니고 있다.

가스분자에 흡착, 화학반응, 전극반응을 시켜 화학적성질의 차이로부터 가스분자를 인식하는 방법이 가스센스에서는 일반적으로 사용된다.

화학적성질은 위의 물리적성질처럼 분자고유에서는 없지만, 고체표면의 종류, 온도등의 조건에 따라 크게 변화하는 것이 많고, 이것을 사용하면 상당히 고도한 분자인식이 가능하다. 한편 변환기능으로는 흡착등에 수반하는 고체재료의 물성변화(전기저항,용량등) 와 장치특성의 변화(전지기전력, 공진주파수등)을 사용하는 것이 많다.

표 1. 고체형 가스센서의 종류 및 특징

	소자구조	물성	센스재료	대상가스
반도체가스센스	다공질소결체,박막	전기저항	산화물반도체(SnO2,ZnO,WO3) 유기물반도체	가연성가스(H2,탄화수소), 유독가스
	금속gate,MISFET	PET 특성	가스감응성금속(Pd)	H2,NH3,C2H4
고체전해질가스센스	가스농담전지	기전력	각종이온도전체(안정화지르코니아,NASICON)	O2,H2,H2S
	전해셀+가스투과막	한계전류		O2,H2O
	보조상결합형가스전지	기전력	각종이온도전체+무기산소산염(보조상)	CO2,NO,NO2,SO2
접촉연소식가스센스	연소촉매+백금선	연소열	귀금속담지알루미나촉매	가연성가스
습도센스	다공질체,박막	전기저항	다공질세라믹(MgCr2O4-TiO2), 유기고분자	습도
		정전용량	유기고분자,Al 양극산화막	
피에조가스센스	피에조소자+흡착매	공진주파수	수정진동자+흡착매	H2O
		표면탄성파	SAW소자+흡착매	
광파이브-가스센스	광파이브+반응층	광흡수,형광의 발광·소광등	반응층:WO3,Au-Co3O4,색소-고분자계등	H2,CO,알코올

현재까지 연구개발되고 있는 주요 고체형 가스센스의 종류와 특징을 표1에 표시한다. 여러가지원리, 재료를 사용하여 다양한 센스가 연구되고 있지만, 여기서는 그

일부를 소개하고 있다.

고체전해질은 이온도전율이 크고, 전자도전율이 작은 고체재료이다. 이것을 사용하면 전고체형의 전기화학셀(전지나 전해셀)이 구축가능하지만 이셀을 가스센스에 이용한 것이 고체전해질 가스센스이다. 대표적인 것은 안정화 지르코니아를 사용한 산소센스이며, 특히 높은 신뢰성을 얻을 수 있다. 최근 신형센스가 CO_2, NO_2, SO_2검지용으로서 제안되어 주목되고 있다.

습도센스는 다공질 세라믹소결체의 세공내나 친수기를 갖는 유기고분자에 물분자가 물리흡착하는 것에 따라, 이온도전율 혹은 정전용량이 변화하는 것을 이용하고 있다. 피에조소자나 광 Fiber를 사용하는 가스센스는 최근 대단히 활발히 연구되고 있다. 전자는 고감도와 고선택성으로기대가, 후자는 광에 의한 새로운 감지시스템으로의 기대가 높지만, 안정성, 방해가스에 의한 간섭등 아직 문제가 많다.

3. 고체전해질 가스센스

안정화 지르코니아를 사용한 산소센스의 예에서 알수 있는 바와 같이, 적당한 고체전해질을 보면 감도, 선택성이 우수한 고체전해질의 가스센스가 얻어진다. 그러나 고체전해질의 종류에 한계가 있고, 대상가스의 종류가 한정된 것이 오래전부터 문제였으나, 최근 개선되고 있다.

Na^+도전체 (NASICON등)나 O^{2-}도전체(안정화지르코니아등)로 잘 알려진 고체전해질을 기본으로 하여, 이것에 무기산소산염을 보조상으로 하여 결합한 새로운 형태의 고체전해질 가스센스가보이게 되었다.

가령 NASICON과 탄산나트륨을 결합하면 이산화탄소의 센스로 된다. 이센스는 원리적으로는

O_2, Au | NASICON | Na_2CO_3 | Au, O_2+CO_2

(Na^+ 도전체) (Na^+ 도전체)

→ | ←

산소감응성반전지 | CO_2감응성반전지

처럼 표시되어, NASICON(전형 고체전해질)이 주체로 된 산소 감응성반전지(좌측)과 Na_2CO_3(보조상)이 주체로 된 CO_2 감응성반전지(우측)을 결합한 것이라고 생각할 수 있다. 이원리에 의하면 CO_2를 처음으로 NO_2, NO, SO_2등을 대상으로 하는 새로운 센서가 용이하게 얻어질 수가 있다.

보조상을 연구하면 표2에 표시한 것처럼 저농도가스까지 검지가능한 우수한 센스를 얻을 수 있다. 고체전해질 가스센스의 출력은 가스농도의 대수에 대하여 직선적으로 된(Nernst의 식)것이 특징이며, 이직선영역이 검지가능범위이다. 그림3에 표시한 것처럼, CO_2센스는 수ppm~수 10%의 농도범위를, 또 NO_2센스에서는 수ppm~100 ppm의 영역이며, 어느것도 대기나 실내의 계측에 사용할 수 있다. 이처럼 환경계측용 센스에 대하여도, 실용센스의 개발이 크게 기대되는 상황이다.

4. 센스의 원리 및 구성

일반적으로 고체전해질 CO_2 센서는 다음과 같은 일종의 고체농담전지를 구성하고 있다.

피검 CO_2, MCO_3 극 | 고체전해질(M+ 전도체) | 참조극, 공기

M+전도체로는 Na^+, Li^+, K^+등의 M+이온만이 고체중을 무리없이 이동가능한 일종의 기능성재료이며, Na^+의 경우는 β-알루미나와 NASICON ($Na_{1-x}Zr_2P_{3-x}SiO_{12}$)등 ,또는 Li^+의 경우에는 $Li_{1.3}A_{140.3}Ti_{0.7}(PO_4)_3$ 등이 사용된다.

검지극재료인 M_2CO_3는 통상 Na_2CO_3나 Li_2CO_3등의 탄산염이 사용되고 있다.

아래에서는 일반적인 예로서 Na^+전도체에 NASICON을, 검지극재료에 Na_2CO_3을 사용한 구성에 대하여 동작원리을 설명한다. NASICON 의 소결체의 양면에, 금mesh 또는 금paste등의 가스투과성 전극을 설치하여, 그 한쪽면에 Na_2CO_3 을 융착(875℃)피복하고, 다른면은 참조극으로서 피검가스가 직접 접촉하지 않는 모양으로 seal 제로서 입힌다.

이것을 400~500℃로 가열하여 동작시킨다. 소정온도에 따라 검지극상의 금속탄산염은

표 2. 보조상결합형 고체전해질가스센스

가스	고체전해질	보조상	동작온도(℃)	계측농도범위
CO2	NASICON	Li2CO3-CaCO3	400~550	4ppm~40%
	MgO-stabilized zirconia	Li2CO3	600	4ppm~40%
NO2	NASICON	NaNO2-Li2CO3	150	0.005~200ppm
	MgO-stabilized zirconia	Ba(NO3)2	450	4~200ppm
NO	NASICON	NaNO2	150~225	1~800ppm
SO2	MgO-stabilized zirconia	Li2SO4-CaSO4-SiO2	650	2~200ppm

$2Na^+ + CO_2 + 1/2\ O_2 + 2e^- \Leftrightarrow Na_2CO_3$

또는, 참조극은

$2Na^+ + 1/2\ O_2 + 2e^- \Leftrightarrow 2Na_2O$ (NASICON중)

의 전기화학적 반응에 있어서 평형에 도달하고 있다고 생각된다. 따라서 이때 Na+전도체인 NASICON 은

$Na_2O + CO_2 \Leftrightarrow Na_2CO_3$

의 화학적반응에 따라 평형에 도달하고 있다고 생각된다. 이때 CO_2 분압의 증가에 수반하여 평형상태가 붕괴하고, NASICON중을 Na이온이 움직임에 따라 Na_2CO_3 의 생성반응이 촉진되어, 전자의 흐름에 변화를 일으켜 기전력이 변화한다. 이 기전력은 Nernst 의 식으로 주어진다.

$$EMF = Const + (RT/2F)\ InP(CO_2)$$

단, Const =Na_2CO_3의 활량,
$P(CO_2)$ =CO_2 분압
R =기체정수, T =절대온도,
F =파라데이 정수

이 기전력을 측정하는 일에 따라, 피검가스중의 탄산가스 농도를 측정할 수 있다.

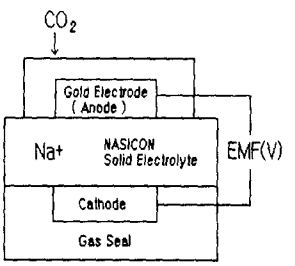


그림1. 센서의 기본구성도

여기서, 고체전해질은 알카리탄산염과 반드시 동질의 이온을 포함하지 않아도 양호하고, 기타 양이온전도체에서도, 검지극 계면에서 이온교환반응이 일어나고, 동작은 가능하다. 더욱 기전력은 전극간의 내부저항이 꽤 높으므로 임피던스 변환회로를 통하여 뽑아낸다.

5. 맺는말

우리나라가 온실가스 감축의무 대상국으로 본격 편입될 경우, 에너지를 많이 쓰는 철강, 석유제품, 고무, 플라스틱, 시멘트 업종등 주요산업이 큰 영향을 받을 것으로 분류된다. 이들 업종은 온실가스 배출감축을 위해 공정개선을 해야 하는데, 만일 이에 적절히 대처하지 못하면 우리 경제는 생산감소, 가격상승, 수출감소, 실업증가등 부정적 결과를 초래할 우려가 있다.

한편 우리나라의 이산화탄소 배출추이 전망은 연간 배출량이 1997년 116.8백만탄소톤에서 2000년에 140.7백만탄소톤과 2010년 197.8백만탄소톤으로 추정하고 있다.

가스센스는 개발과 병행하여, 가스센스의 용도를 적극적으로 개척하는 것이 필요하다. 용도는 센스에 의한 정보의 가치유무, 유용한 처리여부가 가능한 것이 필요하며, 또 될 수 있는 한 많은 사람이 이용가능한 것이 바람직스럽다.

이 때문에 계측, 전기회로, 컴퓨터프로그램등을 통한 전문가의 참여가 필요하다. 학제적인 협력에 따라 도시환경, 주거환경, 노동환경의 개선, 에너지절약, 식품, 건강, 공정관리등에 관련한 가스센스의 개발과 용도의 개발이 크게 전개되기를 기대해본다.

**참고문헌 저자들께 감사를 드립니다.

참고문헌

1. M.Tanaka, "Measurement of Atmospheric CO2", T.IEE Japan, 115, 1995
2. K.Kaneyasu et al, "A Carbon Dioxide Gas Sensor Based on Solid Electrolyte for Air Quality Control", T.IEE Japan, 118, 2, 1998
3. NEDO, "연료·저장기술자료", 일본 신에너지·산업기술 총합개발기구, 1996
4. 김귀열외, "A Study on Fabrication and Performance of Component Materials for SOFC", ICPADM, 1997
5. 김귀열, "연료전지 발전시스템의 기술개발동향", 전기기술 동향지, 1996
6. 통상산업성, "뉴션샤인 계획 핸드북", 일본 통산성, 1993
7. N.Yamazoe, "Gas Sensors", T.IEE Japan, 115, 1995

< 장 건익 이사 >